



## **Emissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules**

D. Pillot, Hervé Guegan, L. Paturel, Fabrice Cazier, J.C. Déchaux, Evelyne Combet, J.-M. André, R. Vidon, P. Tassel, A. Mercier, et al.

### **► To cite this version:**

D. Pillot, Hervé Guegan, L. Paturel, Fabrice Cazier, J.C. Déchaux, et al.. Emissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules. 2006, 107p. hal-00545906

**HAL Id: hal-00545906**

**<https://hal.science/hal-00545906>**

Submitted on 13 Dec 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



*Didier PILLOT  
Hervé GUEGAN  
Laurent PATUREL  
Fabrice CAZIER  
Jean-Claude DECHAUX  
Evelyne COMBET*

*Jean-Marc ANDRE  
Robert VIDON  
Pascal PERRET  
Patrick TASSEL  
Agnès MERCIER  
Habiba NOUALI*

# **Émissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules**

Rapport final

Convention ADEME n° 03 66 C0040  
référence INRETS : C04-10

*Rapport LTE n° 0624  
Juillet 2006*

*Les auteurs :*

*Didier PILLOT, chargé de recherche, Energie et pollution de l'air, INRETS-LTE*  
*Hervé GUEGAN, ingénieur de recherche, directeur d'ARCANE,*  
*Laurent PATUREL, maître de conférences, HAP dans les milieux naturels, US-LCME*  
*Fabrice CAZIER, ingénieur de recherche, directeur du CCM, ULCO-CCM*  
*Jean-Claude DÉCHAUX, professeur, physico-chimie de l'atmosphère, USTL-PC2A*  
*Evelyne COMBET, Ingénieurs d'étude, HAP dans les milieux naturels, US-LCME*  
*Jean-Marc ANDRE, chargé de recherche, Energie et pollution de l'air, INRETS-LTE*  
*Robert VIDON, ingénieur d'étude, responsable des bancs d'essais véhicule, INRETS-LTE*  
*Pascal PERRET, technicien, laboratoire d'émissions, INRETS-LTE*  
*Patrick TASSEL, technicien, laboratoire d'émissions, INRETS-LTE*  
*Agnès MERCIER, ULCO-CCM*  
*Habiba NOUALI, ULCO-CCM*

*Les unités :*

*LTE : Laboratoire Transports et Environnement, INRETS, case 24, 69675 Bron cedex, France*

*Téléphone : +33 (0)4 72 14 24 86 - Télécopie : +33 (0)4 72 14 24 80*

*Emel : [didier.pillot@inrets.fr](mailto:didier.pillot@inrets.fr)*

*Arcane C.E.N.B.G. B.P. 120 Le Haut Vigneau 33175 GRADIGNAN Cedex*

*Téléphone : +33 (0)5 57 12 08 88 - Fax +33 (0)5 57 12 08 01*

*Emel : ["Hervé Guegan" arcane@cenbg.in2p3.fr](mailto:Hervé.Guegan@cenbg.in2p3.fr)*

*CCM : Centre Commun de Mesures, Université du Littoral Côte d'Opale, MREID, 145 av Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France*

*Téléphone : +33 (0)3 28 65 82 40 - Télécopie : +33 (0)3 28 65 82 59*

*Emel : [cazier@univ-littoral.fr](mailto:cazier@univ-littoral.fr)*

*PC2A : Laboratoire de Physicochimie des Processus de combustion et de l'atmosphère, Université des Sciences et Technologies de Lille, bâtiment C11, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France*

*Téléphone : +33 (0)3 20 43 49 85 - Télécopie : +33 (0)3 20 43 69 77*

*Emel : [jean-claude.dechaux@univ-lille1.fr](mailto:jean-claude.dechaux@univ-lille1.fr)*

*LCME : Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie - ESIGEC, Campus Scientifique, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France*

*Téléphone : +33 (0)4 79 75 88 40 - Télécopie : +33 (0)4 79 75 86 74*

*Emel : [laurent.paturel@univ-savoie.fr](mailto:laurent.paturel@univ-savoie.fr),*

*[evelyne.combet@univ-savoie.fr](mailto:evelyne.combet@univ-savoie.fr) Tél: +33 (0)4 79 75 88 36*

**Remerciements**

Nous tenons à remercier l'ADEME pour son soutien financier, dans la cadre de cette convention n° 03 66 C0040 « Émissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules »

## Fiche bibliographique

1 UR (1er auteur) INRETS-LTE		2 Projet n° 3.1.		3 Rapport n° LTE 0624	
4 Titre Emissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules					
5 Sous-titre Rapport final				6 Langue F	
7 Auteur(s) Didier PILLOT, Hervé GUEGAN <sup>1</sup> , Laurent PATUREL <sup>2</sup> , Evelyne COMBET <sup>2</sup> , Fabrice CAZIER <sup>3</sup> , Jean-Claude DÉCHAUX <sup>4</sup> , Jean-Marc ANDRE, Robert VIDON, Pascal PERRET, Patrick TASSEL, Agnès MERCIER <sup>3</sup> , Habiba NOUALI <sup>3</sup>				8 Rattachement ext. ADERA <sup>1</sup> , US <sup>2</sup> , ULCO <sup>3</sup> , USTL <sup>4</sup>	
9 Nom adresse financeur, co-éditeur ADEME, 27 rue L. Vicat, 75737 Paris cedex 15, France				10 N° contrat, conv. ADEME 0366 C0040	
				11 Date de publication juillet 2006	
12 Remarques					
13 Résumé <p>Ce rapport présente les résultats de mesure de nombreux polluants réglementés et non réglementés issus de véhicules diesel récents équipés de filtres à particules et répondant à la norme Euro 4, avec pour données de référence, les émissions de véhicules plus anciens, de normes pré-Euro à Euro 3, non équipés de filtres. L'étude a impliqué 5 laboratoires de recherche et a permis d'évaluer les émissions à l'échappement selon deux aspects : concernant les rejets de métaux d'une part pour 16 véhicules diesel dont 5 avec filtres à particules et concernant d'autre part les polluants réglementés et substances non réglementées tels que HAP, COV, aldéhydes /cétones et granulométrie des particules pour les 5 véhicules équipés de filtres. Il est important d'évaluer l'impact de ces dispositifs filtrants avec catalyseurs sur les polluants non réglementés mentionnés, en phase normale et en phase de régénération du filtre quand cette phase peut être identifiée.</p> <p>Malgré la faiblesse des échantillons et la variabilité des niveaux, les comparaisons apportent des informations dorées et déjà solides car les réductions des facteurs d'émissions sont importantes vis-à-vis des diesels Euro 3, sur les polluants réglementés et le CO2 comme sur les métaux (sauf le fer) et les COV. Les HAP restent à des niveaux faibles, comparables à ceux des Euro 3 et les 6 éléments cancérigènes en particulier sont très faibles pour les quatre cycles de conduite spécifiques considérés, proches des limites de détection de la méthode analytique.</p>					
14 Mots clés voiture, diesel, cycle de conduite, émission unitaire, filtre à particules, polluant non réglementé, métaux, COV, HAP, granulométrie, particules, aldéhydes, cétones				15 Diffusion  libre	
16 Nombre de pages 107 pages	17 Prix gratuit	18 Confidentiel jusqu'au		19 Bibliographie oui	

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Contexte.....</b>	<b>11</b>
2.1	Le filtre à particules en voie de généralisation .....	11
2.2	Différentes technologies de filtres .....	12
2.2.1	<i>Le filtre à particules avec additif au carburant</i>	13
2.2.2	<i>Le filtre à particules à catalyseur</i>	14
2.2.3	<i>Particules et NOx : le système DPNR de Toyota</i>	15
<b>3</b>	<b>Etat de l'art .....</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Aspects méthodologiques .....</b>	<b>23</b>
4.1	Méthode d'analyse des métaux .....	23
4.1.1	<i>Présentation de la technique</i>	23
4.1.2	<i>Descriptif de la méthode</i>	24
4.1.3	<i>Contexte des analyses</i>	25
4.1.4	<i>Mise au point du protocole expérimental</i>	26
4.1.5	<i>Conclusion</i>	31
4.2	Granulométrie des particules .....	33
4.2.1	<i>Contexte à l'INRETS</i>	33
4.2.2	<i>Description du système de prélèvement</i>	33
4.2.3	<i>Le système de conditionnement et de dilution primaire</i>	34
4.2.4	<i>Le contrôle de la dilution</i>	35
4.2.5	<i>L'analyseur de granulométrie des particules</i>	35
4.3	Prélèvement et analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) .....	37
4.3.1	<i>Définition</i>	37
4.3.2	<i>Méthode expérimentale</i>	39
4.4	Spéciation des COV au CCM (ULCO).....	43
4.4.1	<i>Rappels des méthodes de prélèvement et d'analyse</i>	43
4.4.2	<i>Améliorations possibles</i>	48
4.4.3	<i>Protocole entre l'INRETS et l'ULCO</i>	49
4.5	Prélèvement et analyse des aldéhydes et cétones au LC3 (USTL).....	50
4.5.1	<i>Prélèvement et réaction chimique</i>	50
4.5.2	<i>Analyse par HPLC</i>	51
<b>5</b>	<b>Procédures.....</b>	<b>53</b>
5.1	Échantillons de véhicules .....	53
5.2	Cycles de conduite .....	53
5.3	Polluants analysés .....	54
5.4	Phase de régénération du filtre à particules.....	56
<b>6</b>	<b>Résultats .....</b>	<b>58</b>
6.1	Polluants réglementés et CO2 .....	58
6.1.1	<i>Cycle NEDC</i>	58
6.1.2	<i>Cycles FTP</i>	60
6.1.3	<i>Cycles réels</i>	63

6.2	Granulométrie des particules .....	67
6.3	Emissions de métaux.....	70
6.3.1	<i>Emissions de chrome</i> .....	72
6.3.2	<i>Emissions de cuivre</i> .....	73
6.3.3	<i>Emissions de fer</i> .....	74
6.3.4	<i>Emissions de nickel</i> .....	75
6.3.5	<i>Emissions de zinc</i> .....	76
6.3.6	<i>Evolutions globales</i> .....	76
6.4	Analyse des HAP .....	78
6.4.1	<i>Profil de distribution des HAP</i> .....	78
6.4.2	<i>Influence de la réglementation</i> .....	78
6.4.3	<i>Distribution des HAP entre particules et phase gazeuse</i> .....	79
6.4.4	<i>Influence du démarrage moteur froid</i> .....	81
6.4.5	<i>Etude de la régénération des filtres à particules</i> .....	81
6.4.6	<i>Références</i> .....	82
6.5	Analyse des COV et composés carbonylés .....	84
6.5.1	<i>Répartition par famille moléculaire</i> .....	84
6.5.2	<i>Facteurs d'émissions des COV spécifiques :</i> .....	87
6.5.3	<i>Evolution des facteurs d'émissions suivant les normes</i> .....	91
<b>7</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>93</b>
<b>ANNEXES .....</b>		<b>97</b>
Annexe 1:	Cycles d'essai (graphes) .....	98
Annexe 2a :	Données d'émissions "Polluants réglementés" .....	104
Annexe 2b :	Données d'émissions "métaux" .....	107

## Liste des figures

<i>Figure 1 : Dispositifs d'injection puis traitement des gaz d'échappement sur un moteur Diesel « common rail » équipé d'un filtre à particules avec régénération aidée par additif.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure 2 : Evolution des émissions de particules des véhicules PSA en regard des normes ...</i>	<i>14</i>
<i>Figure 3 : Distributions granulométriques des particules mesurées à 120 km/h dans le panache d'échappement d'un véhicule diesel (laboratoire mobile) avec différents taux de soufre du carburant, et avec ou sans le catalyseur d'oxydation. ....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 4 : Emissions de particules en masse et en nombre sur cycle NEDC obtenues dans PARTICULATES pour diverses technologies moteur, dont diesel avec et sans FAP (DPF) .....</i>	<i>18</i>
<i>Figure 5 : Emissions totales de particules en nombre à 120 km/h stabilisé avec mise en évidence d'un mode nucléation pour les gazoles à 280 et 28 ppm de soufre .....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 6 : Emissions de particules sur le cycle NEDC pour les véhicules testés par l'EMPA avec les 2 conditions de mesures au CVS : support de filtre Pallflex chauffé ou non.....</i>	<i>20</i>
<i>Figure 7 : Réduction du nombre de particules émises suivant leur taille, avec FAP.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 8 : système de prélèvement et d'analyse des particules issu de la méthodologie PARTICULATES .....</i>	<i>33</i>
<i>Figure 9 : Vue d'ensemble du système de prélèvement.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 10 : Vues du té de prélèvement .....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 11: Structure des 16 HAP analysés, avec leurs nom complet, abréviation, et groupe IARC pour l'homme .....</i>	<i>38</i>
<i>Figure 12: Schéma du dispositif de prélèvement. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 13: Schéma descriptif des cartouches adsorbantes pour l'échantillonnage des COV .....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 14 : Etape de désorption de la cartouche échantillon .....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 15 : Etape de désorption du piège froid. ....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 16 : Réaction entre la 2,4 DNPH et les composés carbonylés .....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 17 : Schéma de la cartouche 2,4 DNPH (modèle Supelco).....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 18 : Chromatographe HPLC des composés carbonylés d'un échantillon issu d'un véhicule .....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 19 : Emissions de CO<sub>2</sub>, CO, HC, NO<sub>x</sub> et particules en g/km sur le cycle NEDC pour les 5 véhicules diesel FAP (Euro-4 équiv.) et les moyennes des Euro 2 et 3.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 20: Emissions moyennes de NO<sub>x</sub> et particules en g/km sur les cycles FTP (et NEDC pour comparaison), issues des 5 véhicules FAP (Euro4 eq.) et des 10 autres diesel selon le standard d'homologation.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 21: Emissions moyennes de CO<sub>2</sub> en g/km sur les cycles FTP (et NEDC pour comparaison), issues des 5 véhicules FAP (Euro4 eq.) et des 10 autres diesel selon le standard d'homologation. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 22: Emissions de particules en mg/km pour les 5 véhicules diesel FAP (Euro4 eq.) testés sur plusieurs cycles réels (cycles Artemis et spécifiques Inrets) .....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 23: Emissions de NO<sub>x</sub> en g/km pour les 5 véhicules diesel FAP (Euro4 eq.) testés sur plusieurs cycles réels (cycles Artemis et spécifiques Inrets). ....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 24 : Facteurs d'émissions de CO<sub>2</sub> (en g/km) pour les 5 véhicules diesel FAP et les 2 diesel Euro 3 en fonction de leur puissance moteur sur les cycles réels Inrets .....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 25: Emissions moyennes de CO<sub>2</sub> en g/km sur les cycles Inrets Urbain Court et Artemis, pour les 5 véhicules FAP (Euro4 eq.) et les standards Euro 2 &amp; Euro 3.....</i>	<i>66</i>

Figure 26: Nombre de particules au km pour 4 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique IUFC 15 froid selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1 µm).	67
Figure 27: Nombre de particules au km pour les 5 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique IUFC 15 chaud selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1 µm).	68
Figure 28: Nombre de particules au km pour 4 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique urbain chaud selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1 µm).	68
Figure 29: Nombre de particules au km pour les 5 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique autoroutier selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1 µm). Mesure avec et sans régénération forcée pour la Toyota DPNR. .	69
Figure 30: Emissions moyennes de Cr en µg/km selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).	73
Figure 31: Emissions moyennes de Cu en µg/km selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).	73
Figure 32: Emissions moyennes de Fe en µg/km selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).	74
Figure 33: Emissions moyennes de Ni en µg/km selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).	75
Figure 34: Emissions moyennes de zinc en µg/km selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).	76
Figure 35 : Distribution moyenne des émissions agrégées d' HAP des voitures Euro 4 et Euro 3 pour les cycles VP faible/forte motorisation chaud.	78
Figure 36 : Moyennes des sommes des 6 HAP cancérogènes obtenues selon la réglementation	79
Figure 37 : Répartition des six HAP cancérogènes selon les directives Euro3 et Euro 4	79
Figure 38 : Distribution moyenne entre phase gazeuse (%G) et particules (%P) des émissions pré-Euro 4 et Euro 4 pour le cycle INRETS urbain court froid	80
Figure 39 : Moyennes des sommes des douze HAP les moins volatils et des six HAP cancérogènes selon le type de démarrage, moteur chaud ou froid	81
Figure 40 : Rapports des émissions observées sur le cycle spécifique autoroutier avec et sans régénération du filtre à particules	82
Figure 41 : Répartition par famille moléculaire des COV en pourcentage – répartition par cycles de conduite « diesel catalysés FAP »	84
Figure 42 : Facteurs d'émission par famille moléculaire en g/km – répartition par cycles de conduite « diesel catalysés FAP »	85
Figure 43 : Facteur d'émission (en g/km) des COV totaux - Répartition par cycles de conduite pour les véhicules Euro 3 et les Euro 4 FAP	87
Figure 44 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle IUFC 15 froid véhicules FAP Euro 4	88
Figure 45 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle IUFC 15 chaud, véhicules FAP Euro 4	88
Figure 46 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle Spécifique Urbain, véhicules FAP Euro 4	89
Figure 47 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle Spécifique Autoroute, véhicules FAP Euro 4	89
Figure 48 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle Spécifique Autoroute + Régénération, véhicules FAP Euro 4	90
Figure 49 : Facteurs d'émission moyen (en g/km) des COV totaux, pour les différentes catégories de véhicules (catégorie Euro 4 sans la 407) et selon les cycles spécifiques	92



## Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Normes Euro 3 à Euro 5 pour les voitures particulières Diesel .....</i>	<i>11</i>
<i>Tableau 2 : Caractéristiques des véhicules testés à l'EMPA.....</i>	<i>20</i>
<i>Tableau 3 : Répétabilité de la mesure de masse d'un filtre au cours du temps.....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau 4 : Perte de masse d'une membrane polycarbonate lors de la filtration d'une solution.....</i>	<i>28</i>
<i>Tableau 5 : Masses du polycarbonate après processus d'extraction sur Pallflex vierge .....</i>	<i>28</i>
<i>Tableau 6 : Quantité d'élément (en ng/filtre) par polycarbonate neuf.....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 7 : Quantité d'élément (en ng/filtre) restant sur le polycarbonate après procédé d'extraction sur Pallflex vierge .....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 8 : Ordre de grandeur (en nano grammes) de la quantité d'éléments sur un Pallflex vierge.....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 9 : Rendement d'extraction obtenu sur 2 filtres Pallflex chargés .....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 10 : Dosage (en nano gramme par filtre) des éléments recueillis sur Polycarbonate.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau 11: Gradient ACN/H<sub>2</sub>O utilisé.....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau 12: Programmes des valeurs <math>\lambda_{ex}/\lambda_{em}</math> en détection de fluorescence. ....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau 13 : Caractéristiques du traitement des données analytiques en chromatographie liquide : blanc analytique, rendements d'extraction et coefficient de variation de la méthode. ....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau 14 : Volume de prélèvement sur cartouche Tenax.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 15 : Volume de prélèvement sur cartouche carbotrap.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 16 : Volume de prélèvement sur cartouche 2,4 DNPH.....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau 17 : Composition du gradient d'élution utilisé pour la HPLC.....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau 18 : Caractéristiques des véhicules diesel FAP testés.....</i>	<i>53</i>
<i>Tableau 19 : Cycles de conduite et types de polluants analysés.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau 20 : Caractéristiques des 5 véhicules diesel FAP testés .....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau 21 : Facteurs d'émissions de particules (en mg/km) sur les cycles réalistes choisis pour les 3 catégories de véhicules les plus récentes et réductions Euro3/ Euro 4.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau 22 : Facteurs d'émissions de NO<sub>x</sub> (en g/km) sur les cycles réalistes choisis pour les 3 catégories de véhicules les plus récentes, avec en particulier la Toyota DPNR et réductions Euro3 / Euro 4 .....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 23 : Estimation des teneurs en métaux d'un gazole du commerce (1999) en µg/g.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 24 : Estimation des émissions maximales unitaires liées à l'huile moteur en µg/km.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 25 : Nombre de véhicules par classe Euro ayant émis des masses mesurables de métal pour les différents cycles et éléments métalliques analysés .....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau 26 : Emissions moyennes pour l'ensemble des cycles en µg/km des éléments métalliques pour les véhicules Euro 4 sans et avec régénérations, comparées aux niveaux relevés sur les modèles précédents sans FAP .....</i>	<i>72</i>
<i>Tableau 27 : Evolution des émissions moyennes des éléments métalliques pour l'ensemble des cycles (véhicules Euro 4 par rapport aux modèles précédents sans FAP) et surémission due à la régénération sur le cycle autoroutier (1 véhicule) .....</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 28 : Distributions moyennes entre phase gazeuse et particules (%G/%P) des émissions agrégées pré-Euro 4 et Euro 4 pour les cycles VP faible/forte motorisation .....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 29 : Comparaison des émissions de COV à froid et à chaud sur le cycle IUFC par famille de composés pour le véhicule Euro 4 Renault Laguna.....</i>	<i>86</i>

<i>Tableau 30 : Comparaison des émissions de COV sur les cycles spécifiques urbain et autoroutier par famille de composés .....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau 31 : Facteurs d'émission (en mg/km) des espèces chimiques de COV majoritairement émises par les véhicules Euro 4 FAP .....</i>	<i>90</i>
<i>Tableau 32 : Evolution qualitative des émissions de COV par famille de composés selon la norme d'émission des véhicules en moyenne des cycles spécifiques .....</i>	<i>92</i>

## 1 Introduction

Cette recherche a pour objectif d'étendre nos connaissances sur les émissions unitaires de polluants de quelques voitures particulières diesel en usage en France et a nécessité plusieurs phases de mesure distinctes :

- mesure des métaux émis par 16 voitures diesel dont 5 équipées de filtre à particules (FAP),
- mesure des polluants réglementés et non réglementés (HAP, COV, aldéhydes/cétones, granulométrie des particules) de ces 5 mêmes voitures diesel équipés de FAP, en distinguant si possible les phases de régénération du filtre.

Ces 5 véhicules de technologie la plus récente et répondant aux normes Euro 4 nous permettent d'apprécier l'effet des nouvelles réglementations sur de nombreux polluants, par comparaison avec les émissions acquises dans l'étude précédente<sup>1</sup> (étude dite "PNR").

Par ailleurs, les 3 types de filtres à particules testés peuvent donner des indications sur l'efficacité relative de chacun.

La première partie de l'étude était méthodologique et a été décrite dans le rapport d'avancement référencé ci-dessous<sup>2</sup>. Cette première phase a consisté à mettre au point les méthodes de prélèvement et d'analyse :

- Pour les métaux d'une part, sur les filtres CVS collectés précédemment (tests sur les 11 diesels de technologies plus anciennes) et sur les filtres issus des mesures sur les 5 diesel FAP.
- Pour la granulométrie des particules d'autre part, l'instrumentation et le mode opératoire issues du programme européen PARTICULATES ayant dus être complétés. Ce regard complémentaire sur les particules, exprimés en nombre selon diverses tailles, devient intéressant car la pesée sur filtres est moins significative avec les filtres à particules qui laissent passer peu de masse.

La méthode analytique des HAP, comme celle propre aux COV (dont aldéhydes et cétones) ont été conservées et permettent des comparaisons entre les technologies des véhicules.

Les tests sur les 5 nouvelles voitures FAP ont été nombreux du fait de la multiplicité des cycles retenus, aussi bien normalisés (NEDC et FTP) que issus de cinématiques réelles pour mieux appréhender les émissions des véhicules en circulation. 14 cycles de conduite chauds ou froids, ont été utilisés au total pour mesurer les 4 polluants réglementés (CO, HC, NOx et particules en masse) et le CO<sub>2</sub>.

L'analyse vient enrichir la base de données européenne de facteurs d'émissions, permet de comparer les différentes technologies quant à leurs émissions, et d'évaluer l'efficacité du filtre à particules.

---

<sup>1</sup> Joumard Robert, Jean-Marc André, Isabelle Caplain, Laurent Paturel, Fabrice Cazier, Agnès Mercier, Evelyne Combet, Olivier Devos, Habiba Nouali, Robert Vidon, Patrick Tassel, Pascal Perret, Stéphanie Lacour, Myriam Hugot & Jean-Claude Déchaux (2004) *Campagne de mesure des émissions unitaires de polluants non réglementés des véhicules particuliers*. Rapport INRETS, LTE-0408, 151 p.

<sup>2</sup> Pillot Didier, Hervé Guegan, Laurent Paturel, Evelyne Combet, Fabrice Cazier, Jean-Claude Déchaux, Robert Vidon, Pascal Perret & Patrick Tassel (2005) *Emissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules* Rapport d'avancement, INRETS, LTE-0511, 55 p.

## 2 Contexte

### 2.1 Le filtre à particules en voie de généralisation

La norme Euro 4 définissant les limites d'émissions de polluants pour les véhicules légers européens et appliquée depuis début 2006 à tous les modèles, et plus encore les niveaux envisagés pour 2010, amène les constructeurs à équiper leurs véhicules de filtres à particules (division des masses de particules par 2 par rapport à Euro 3, puis par 5, proposition de la Commission européenne, Tableau 1).

La réduction conjointe des NOx impose des réglages moteurs (EGR) tels que le filtre à particules paraît la seule solution pour respecter les limites en masses de particules émises, tout au moins pour les plus grosses cylindrées dès 2006 et pour tous les modèles en 2010. Etant donné que la technologie des filtres à particules (FAP) est plus avancée que les systèmes de réduction des NOx (DeNOx, SCR...), les modèles diesel avec FAP se multiplient aux catalogues 2006 des constructeurs automobiles. L'offre de dispositifs s'est développée sur le marché et plusieurs solutions techniques pour l'oxydation des suies et la régénération des filtres sont proposées.

<b>VP Diesel g/km</b>	<b>Masse de monoxyde de carbone (CO)</b>	<b>Masse combinée (HC + NOx)</b>	<b>Masse d'oxydes d'azote (NOx)</b>	<b>Masses de particules</b>
<b>EURO III 2001-2002</b>	<b>0,64</b>	<b>0,56</b>	<b>0,50</b>	<b>0,050</b>
<b>EURO IV 2005-2006</b>	<b>0,50</b>	<b>0,30</b>	<b>0,25</b>	<b>0,025</b>
<b>EURO V * 2010</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>0,20 *</b>	<b>0,005 *</b>

*\* Proposition de la Commission européenne en date du 21 décembre 2005*

*Tableau 1 : Normes Euro 3 à Euro 5 pour les voitures particulières Diesel*

Pour des questions d'image du moteur diesel, qui constitue le fer de lance de la marque, le français PSA a fait exception en équipant dès 2000 un modèle haut de gamme, la 607. Depuis, toute la gamme PSA bénéficie progressivement du filtre à particules (FAP) puisque cet équipement est devenu disponible sur la 206 avec un moteur 1,6 L HDI de 110 ch. Ce modèle était ainsi la première voiture du segment B à disposer d'un filtre à particules.

Mis à part ce constructeur qui a un peu aiguillonné la concurrence pour proposer plus rapidement des modèles avec filtres, un autre élément incitatif devrait contribuer à la généralisation du FAP avant 2010 : plusieurs états européens ont lancé ou envisagent de lancer des incitations fiscales à l'achat de voitures propres, en particulier pour les modèles qui feraient déjà mieux que la limite Euro IV en matière d'émissions de particules. Ainsi le gouvernement allemand a décidé d'instaurer à compter du 1er janvier 2006 une incitation fiscale à l'installation du filtre à particules sur les véhicules diesel. Elle est accordée jusqu'à la

fin de 2007 (les constructeurs allemands se sont en effet engagés à doter l'ensemble de leurs véhicules d'un tel dispositif à compter de 2008), à raison de 350 euros pour les voitures neuves et de 250 euros pour les véhicules équipés en seconde monte.

Avec ces incitations, le VDA – association des constructeurs d'automobiles allemands – prévoit qu'un quart des voitures neuves diesel vendues en Allemagne seront équipées de filtres à particules à la fin de 2006. La proportion devrait passer à 75% à la fin 2007 et atteindre 100% à la fin 2008.

Une valeur de 5 mg/km semble être un objectif à atteindre pour accéder à ces aides et pour rendre incontournable le filtre à particules ; cette limite est actuellement en discussion au niveau de la Commission européenne comme valeur possible pour la norme Euro V mise en place en 2009/2010.

Ces considérations confirment qu'une généralisation des filtres à particules est bien attendue sur le marché des véhicules neufs diesel dans les années à venir. En particulier pour 2009, si la norme Euro V s'établit à 5 mg/km pour tous les diesels, soit 5 fois moins que la norme Euro IV, on voit mal comment les moteurs pourront satisfaire à cette limite sans recours systématique au filtre. Plusieurs technologies de filtres à particules ont déjà vu le jour et les systèmes de post-traitement sont de plus en plus sophistiqués puisqu'ils associent maintenant filtre à particules et catalyseur autorisant conjointement la réduction des gaz réglementés (CO, HC, NOx) et des particules.

D'ici là, les recherches continuent sur les moteurs diesel pour réduire les émissions à la source (sans post-traitement) et les progrès sur les pressions d'injection et sur les calculateurs électroniques de gestion des lois d'injection permettent à quelques nouveaux moteurs diesel de passer la norme Euro 4 sans filtres à particules. Ainsi, l'équipementier Bosch revendique qu'il a permis déjà aux véhicules jusqu'à 1800 kg de passer Euro 4 sans avoir recours au filtre. Cette limite était estimée à 1400 kg auparavant. Et le modèle Opel Astra, équipé du moteur 1.7 CDTi de 80 ch, a été la première voiture diesel à répondre à cette réglementation, sans filtres à particules.

## 2.2 Différentes technologies de filtres

Les filtres à particules sont apparus en premier lieu sur les bus, mais n'étaient à l'origine que des pièges à particules. Ces filtres devaient être nettoyés manuellement et ce type d'entretien ne pouvait s'appliquer aux voitures de tourisme. Néanmoins, la grande efficacité de la filtration était déjà démontrée.

La deuxième étape de développement a consisté à assurer l'élimination automatique des suies. Celle-ci peut être schématisée ainsi, en 2 temps:

1. via une oxydation continue, quand les gaz d'échappement sont suffisamment chauds, à l'aide d'un catalyseur présent dans le carburant ou sur les parois du filtre selon les techniques employées,
2. par brûlage complet, lorsque l'accumulation des suies dépasse une certaine limite (test sur la contre-pression), avec l'aide supplémentaire de post-injections de carburant qui font monter à plus de 500 °C les gaz d'échappement.

### 2.2.1 Le filtre à particules avec additif au carburant

La première technologie de filtre autonettoyant – ou à régénération automatisée – est apparue sur le marché durant l'année 2000 sur la 607 de PSA avec un procédé utilisant un additif dans le carburant (le « plein » d'additif ne se fait que tous les 80 000 km, voire 200 000 km sur les derniers modèles 607) Figure 1.

La combustion des particules ne peut avoir lieu en utilisation courante, c'est-à-dire sous faibles charges du moteur: en effet, les températures d'échappement en entrée de filtre sont souvent de l'ordre de 150 à 200°C alors que les particules ne brûlent qu'à 550°C.

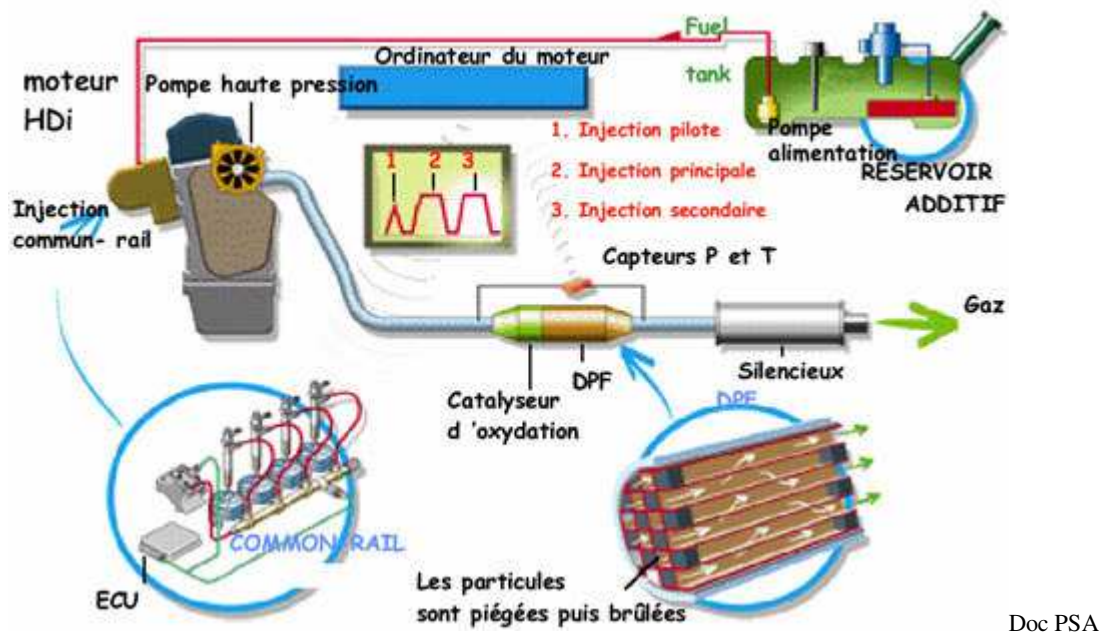


Figure 1 : Dispositifs d'injection puis traitement des gaz d'échappement sur un moteur Diesel « common rail » équipé d'un filtre à particules avec régénération aidée par additif

Pour palier l'écart de température, le processus combine deux actions :

- Pendant un court instant, le moteur crée une postcombustion. C'est à dire qu'il continue d'injecter du carburant lorsque la soupape d'échappement est ouverte. Une combustion continue dans un pot pré-catalytique en carbure de silicium fait monter la température à 450 °C. Ceci est rendu possible grâce à la gestion électronique de l'injection, le système "common rail" dans ce cas.
- Pendant ce même temps, un produit spécifique à base de cérine, (oxyde de cérium, fourni par la société Rhodia remplacé maintenant par des oxydes de fer), est injecté avec le carburant. Cet additif fait baisser de 100 °C la température de combustion des particules.

Le nettoyage ou régénération du filtre se fait donc à 450 C°. Il a lieu tous les 500 à 1000 km suivant les conditions d'utilisation du véhicule. Le dosage d'additif est géré électroniquement à chaque plein de carburant. Le calculateur automatise par ailleurs entièrement les fonctions de post-injection et déclenchement de régénération du filtre.

Les émissions de particules de la Peugeot 607 Euro 3 étaient données pour 0,004 gramme par kilomètre sur le cycle d'homologation, à comparer avec les valeurs mesurées sur le véhicule 607 Euro 4 testé dans la présente étude.

Par comparaison, une 406 HDI non pourvue de ce filtre, émet 0,035 g/km sur le cycle normalisé et ne passe donc pas la norme Euro 4 (Figure 2).

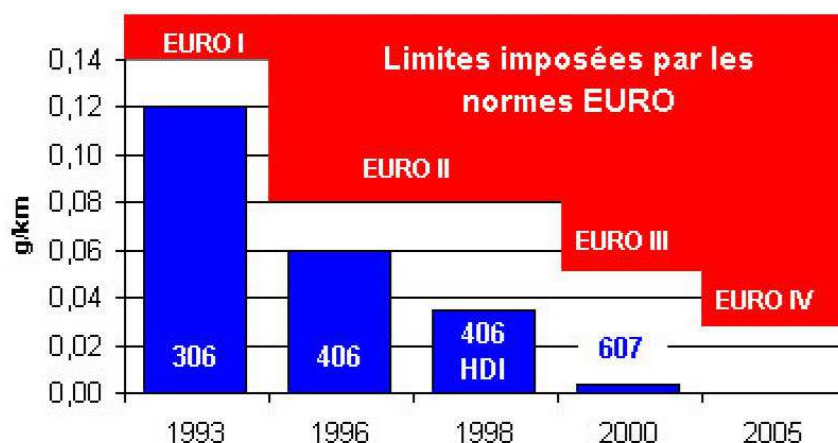


Figure 2 : Evolution des émissions de particules des véhicules PSA en regard des normes

Avec le développement d'autres types de FAP, PSA a continué à améliorer son filtre avec carburant additivé et la version diesel actuelle la plus puissante de la 607 bénéficie d'un nouveau moteur mis au point avec Ford (bi-turbo et 2.7 l de cylindrée, 204 ch) qui est équipé d'un filtre à particules sans entretien, dont l'échange est porté au-delà de 200 000 km, grâce à l'association d'un nouvel additif plus concentré et d'un filtre doté d'une nouvelle structure poreuse nommée «octosquare».

### 2.2.2 Le filtre à particules à catalyseur

Après la première génération de filtre avec additif dans le gazole décrite ci-dessus, un système à régénération sans additif mais substrat catalytique sur les parois du filtre, est apparu (avec Renault par exemple, en 2003 pour les modèles vendus en Allemagne et en Suisse).

Les parois du filtre sont recouvertes de platine ou autres formulations métalliques nobles. Les particules sont alors en partie réduites lorsqu'elles entrent en contact avec le catalyseur. Comme dans le cas du FAP avec additif, le système d'injection crée une forte post-combustion pour élever la température des gaz d'échappement, mais cette fois-ci jusqu'à 570 °C afin de brûler les particules stockées. L'élévation de température est créée par une modification de la loi d'injection (post-injection grâce au système common rail). La fréquence de régénération est de 300 à 500 km, suivant le type d'utilisation du véhicule (ville ou autoroute).

Le catalyseur est constitué d'une structure comprenant des canaux organisés de façon à forcer les gaz d'échappement à traverser les parois. Cette matière poreuse, en carbure de silicium, appelée substrat, est recouverte d'une imprégnation catalytique. Des capteurs de contrôle de la température et de la contre-pression dans le filtre à particules informent le calculateur d'injection qui pilote la régénération du filtre.

Par ailleurs le système de recirculation des gaz EGR recycle une partie des gaz d'échappement dans le collecteur d'admission et diminue les émissions d'oxyde d'azote. Ce filtre a été développé en collaboration avec les spécialistes Engelhard, Ividen et Eberspaecher. Il équipe par exemple les Renault, Opel, BMW, Mercedes.

### **2.2.3 Particules et NOx : le système DPNR de Toyota**

Toyota commercialise sa technologie D-CAT (Diesel Clean Advanced Technology) sur la version Avensis destinée au marché européen et fabriquée en Grande-Bretagne. Cette technologie intègre le système DPNR (Diesel Particulate - NOx Reduction system), un catalyseur intégrant un filtre à particules, et une nouvelle version common rail à 1800 bars et injection multiple. Un cinquième trou d'injecteur a même été ajouté au niveau de la soupape d'échappement afin de gérer au mieux le ratio air/carburant des gaz d'échappement.



Ce filtre à particules, produit par Denso et NGK, ne demande aucun entretien particulier. Le catalyseur DPNR est pourvu d'un volet sélectionnant le passage des gaz entre deux compartiments.

Dans un premier temps, en fonctionnement normal, c'est à dire en excès d'air, le système est en phase de stockage de particules et de NOx.

Les CO, HC et NOx sont traités en continu par le premier compartiment du pot catalytique.

Lorsque la capacité maximale de stockage est atteinte, le système d'injection passe momentanément en dosage riche (manque d'oxygène) et modifie le circuit des gaz d'échappement. Ces derniers se transforment en eau, azote, gaz carbonique mais aussi en dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>. Le NO<sub>2</sub> se combine ensuite au carbone dans le filtre à particules pour former du gaz carbonique CO<sub>2</sub>. Cette libération brûle les particules par oxydation. Il faut noter, malgré tout, que les NOx ne sont pas traités en totalité.

La Toyota Avensis, équipée du système D-CAT, répond à la norme Euro 4. Le constructeur japonais annonce même des chiffres extrêmement bas avec des niveaux de NOx et de particules respectivement 50% et 80% en dessous de la future norme.

La technologie D-CAT n'était pas disponible sur notre territoire tant que le taux de soufre dans le gazole était supérieur à 50 ppm.

Rappelons les évolutions du carburant telles que prévues pour la France :

- **1er janvier 2005** : tous les carburants commercialisés sont passés à 50 ppm de soufre maximum (0,005 % ou 50 mg/kg) contre 350 ppm auparavant.
- **1er semestre 2005** : par anticipation de la norme, la France introduit progressivement du gazole à 10 ppm dans 400 à 600 stations-service choisies en concertation avec les pouvoirs publics.
- **1er janvier 2009** : tous les carburants (sans plomb et gazole) commercialisés seront sans soufre (moins de 5 ppm).



### 3 Etat de l'art

L'état de l'art européen sur les méthodes d'estimation des émissions de polluants des transports mené dans le cadre du projet du 5<sup>ème</sup> PCRD ARTEMIS, montre que la connaissance des facteurs d'émission sont rares pour les voitures particulières équipées de filtre à particules et juste émergentes en ce qui concerne les métaux.

Pour les particules, les mesures de granulométrie (nombre par classe de taille ou surface totale rapportés au km parcouru) ont fait l'objet de recherches de protocoles d'essai, et sont encore controversées<sup>3</sup>. Il est acquis que la mesure des aérosols en termes de taille, nombre et surface est beaucoup plus complexe que la mesure de masse, puisque une mesure d'aérosol intègre les propriétés des différentes particules véhiculées dans un gaz. La concentration en nombre de particules et leurs morphologies changent sans cesse en raison d'influences externes telles que la température, la dilution et la vitesse des gaz.

Par conséquent, d'après l'OICA (Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles), la mesure d'un aérosol (et en particulier des gaz d'échappement moteur) est juste une photographie momentanée au moment et à l'endroit de la mesure avec un rapport inconnu avec la situation réelle.

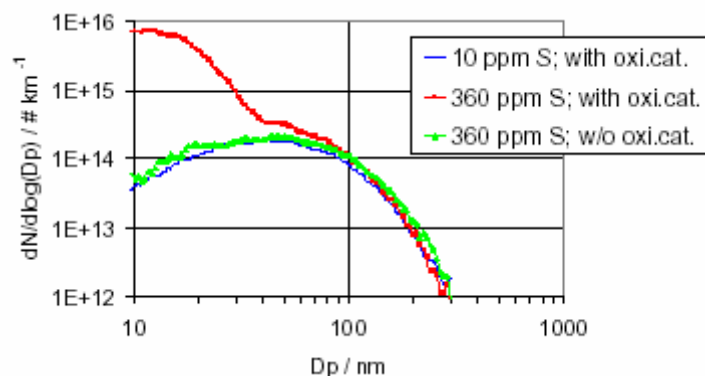
Les mesures granulométriques menées aussi bien par les laboratoires membres du projet PARTICULATES que par le groupement de constructeurs –Ford, BMW, Volkswagen, Opel– montrent que la nucléation des particules se produit dans l'intervalle de taille <10-30 nm. Il est en fait difficile d'explorer le spectre vers des tailles plus faibles, étant limité par la résolution des analyseurs ; le plus performant, le SMPS (TSI) descend jusqu'à 7 nm.

Le mécanisme de nucléation est mal compris et la composition chimique des particules est très complexe. La nucléation se produit pendant le refroidissement et la dilution. La formation des particules dans la gamme de nucléation dépend du taux de soufre du carburant, de la charge moteur et de l'activité du catalyseur (Figure 3) et sera réduite par l'introduction des carburants à bas taux de soufre.

Ainsi au cours de nos tests, il est à peu près certain que nous n'avons pas eu de phénomènes de nucléation, du fait de l'utilisation d'un gazole à moins de 50 ppm de soufre désormais. Cela est confirmé par l'analyse granulométrique très poussée réalisée par l'EMPA (page 20)

---

<sup>3</sup> Industry comments on proposed particulate measurement techniques, OICA contribution to the Particle Measurement Programme, Part 1: Synthesis Report (16 Dec 2002)



Ref: Vogt and Scheer, 5th Int. Workshop on Nanoparticle Measurements, Zürich, 6.-8.8.2001

Figure 3 : Distributions granulométriques des particules mesurées à 120 km/h dans le panache d'échappement d'un véhicule diesel (laboratoire mobile) avec différents taux de soufre du carburant, et avec ou sans le catalyseur d'oxydation.

Les conditions à 10 ppm de soufre avec catalyseur et à 360 ppm sans le catalyseur d'oxydation, montrent l'absence des particules de nucléation.

5 voitures avec FAP (dont 1 monté en retrofit) ont été testées dans le cadre du contrat européen PARTICULATES (faisant partie du *cluster* avec ARTEMIS) sur des cycles de conduite réglementaires et représentatifs (cycles CADC « ARTEMIS »). 4 modèles sont français, en l'occurrence 2 Peugeot 607, 1 Peugeot 406 et une Renault Laguna (?) et ont été mesurés dans 4 laboratoires européens distincts (Shell, MTC, LAT, EMPA) avec une combinaison de 4 carburants différents (concentration en soufre variant de 280 à 3 ppm).

Les principaux résultats<sup>4</sup> de PARTICULATES concernant les diesels équipés de filtres (DPF en anglais pour Diesel Particulate Filter) sont les suivants :

- Sur le cycle NEDC, les émissions de particules après FAP sont massivement réduites par rapport aux diesel classiques : divisées par 10 en moyenne en terme de masse, par 100 à 10000 en termes de superficie et de nombre (Figure 4).
- Sur cycle provoquant des charges moteur plus élevées, les émissions de particules peuvent être 10 fois plus fortes que sur NEDC, avec l'évidence d'un lien entre un taux de soufre élevé du carburant (300 mg/kg) et l'apparition d'un mode nucléation des particules à charge moteur élevée (cycle autoroutier) Figure 5.

<sup>4</sup> Zissis Samaras, Leonidas Ntziachristos (AUTH/LAT), Martin Mohr (EMPA), Neville Thompson (CONCAWE), Urban Wass (VOLVO), Jorma Keskinen (TUT) "Characterisation of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles - Conclusions of the EU *Particulates* Project", Particulates EuroV Conference, Milano, 10-12 2003

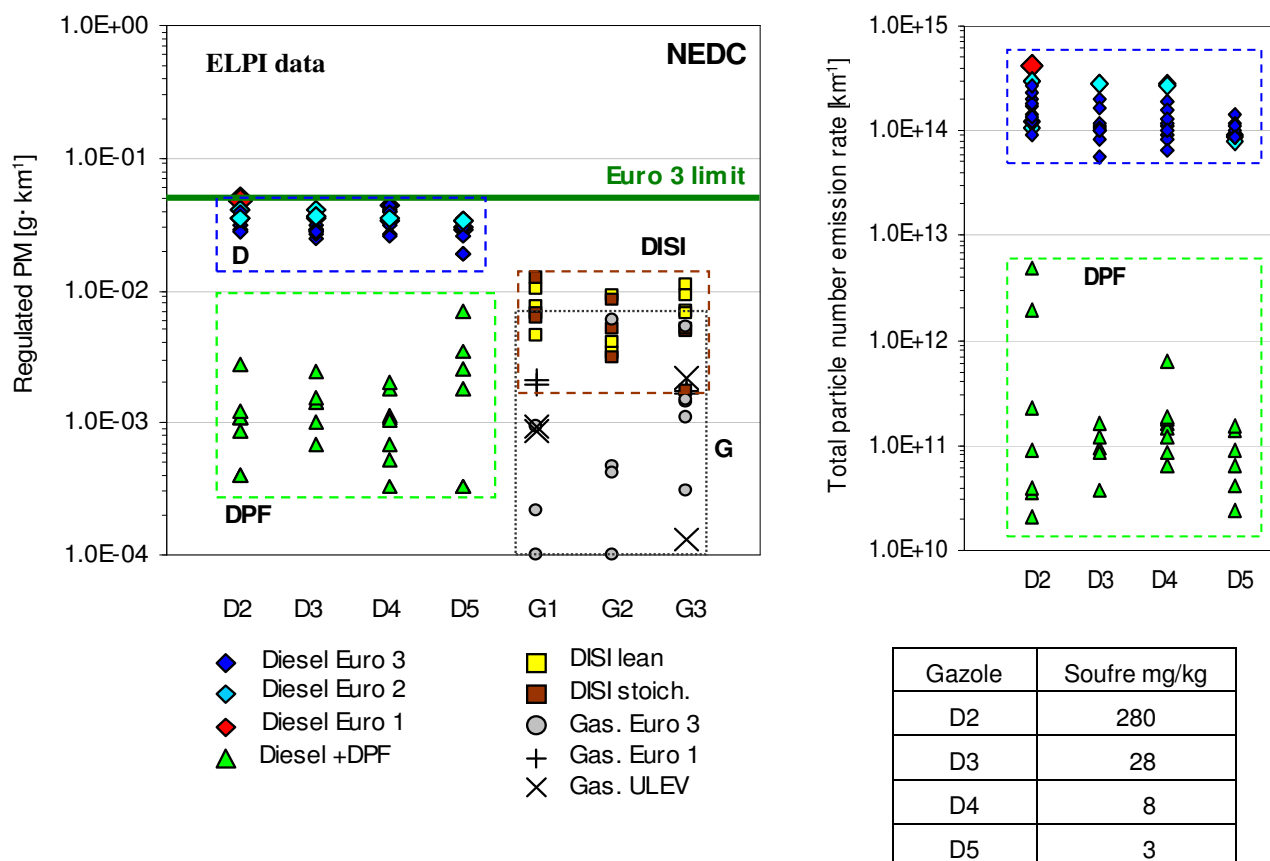


Figure 4 : Emissions de particules en masse et en nombre sur cycle NEDC obtenues dans PARTICULATES pour diverses technologies moteur, dont diesel avec et sans FAP (DPF)

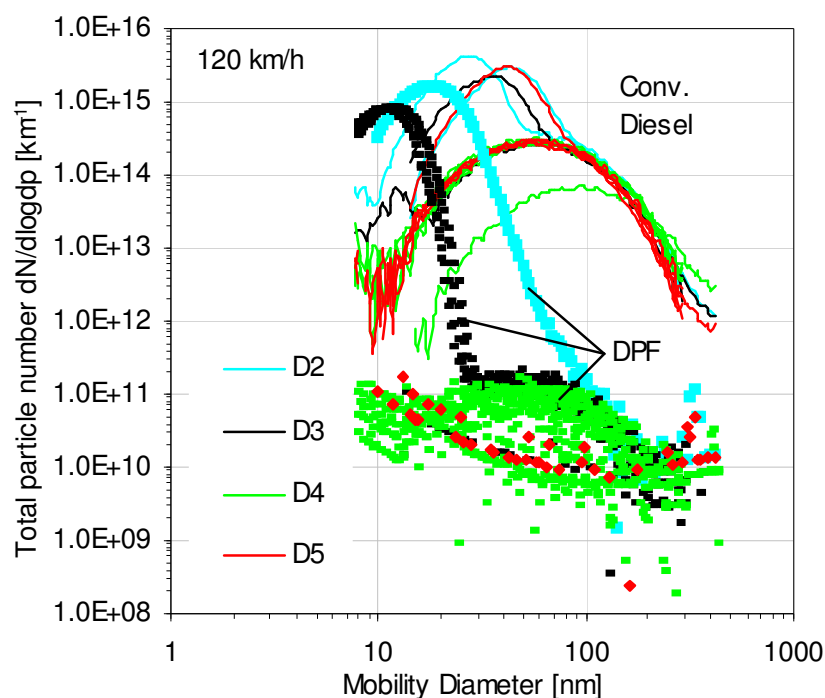


Figure 5 : Emissions totales de particules en nombre à 120 km/h stabilisé avec mise en évidence d'un mode nucléation pour les gazoles à 280 et 28 ppm de soufre

Par ailleurs, l'ADEME a mené en collaboration avec l'IFP, PSA et les Taxis G7 une campagne de mesures visant à vérifier l'efficacité du filtre à particules de 0 à 80 000 km, sur cinq taxis Peugeot 607 2.2 HDi équipés d'un filtre à particules<sup>5</sup>. Les résultats ont montré l'efficacité de ce dispositif sur toute la durée de l'expérimentation. Dans le cadre de cette étude, les polluants réglementés et certains polluants non réglementés ont été mesurés sur le cycle NEDC. La phase de régénération a pu être suivie et faisait apparaître des surémissions importantes de CO, HC et NOx, même ramenées à la moyenne des émissions d'un cycle de 20 minutes. (La régénération ne dure environ que 6 min et les émissions ont été moyennées sur la totalité d'un cycle NEDC de 20 min).

Peu de mesures comparatives pour évaluer l'effet des filtres à particules ont été publiées à ce jour pour des voitures particulières, plus fréquemment sur des prototypes ou modèles commercialisés pour les véhicules lourds (autobus, camions en retrofit).

L'EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research), a effectué en 2005 une étude<sup>6</sup> de l'efficacité de plusieurs types de filtre à particules sur des voitures diesel récentes et en comparaison avec d'autres types de motorisation (un diesel non filtré et un essence injection directe notamment) Tableau 2. Seules les émissions de particules en masse

<sup>5</sup> P. Coroller, G. Plassat, "Peugeot 607 équipés de filtres à particules – Synthèse des mesures d'émissions des polluants et de consommation de carburant en conditions d'utilisation taxi" Publication ADEME, juin 2002

<sup>6</sup> Mohr M., AM. Forss, U. Lehmann (2006): Particle emissions from diesel passenger cars equipped with a particle trap in comparison to other technologies. In *Environ. Sci. Technol.*, vol 40, p 2375-2383

et en nombre (avec un CPC) ont été mesurées sur le cycle d'homologation mais de manière très fine (suivi du nombre de particules émises en temps réel tout au long du cycle) et selon diverses conditions de tests (avant ou après régénération, support de filtre pour la mesure au CVS chauffé ou non – Figure 6).

manufacturer	Toyota	Opel	VW	VW	BMW	VW	Audi
model	Avensis 2.0 D-cat	Vectra 1.9CDTI 16V	Passat 2.0 TDI	Touran 1.6 FSI	530d	Touran 1.9 TDI	A3
fuel	diesel	diesel	diesel	gasoline	diesel	diesel	gasoline
injection	direct	direct	direct	direct	direct	direct	MPI
displacement	1995 cm <sup>3</sup>	1910 cm <sup>3</sup>	1968 cm <sup>3</sup>	1598 cm <sup>3</sup>	2993 cm <sup>3</sup>	1896 cm <sup>3</sup>	1595 cm <sup>3</sup>
no of cylinders	4	4	4	4	6	4	4
power	85	110	100	85	160	77	75
aftertreatment	combined NO <sub>x</sub>	oxidation	oxidation	NO <sub>x</sub> adsorber	oxidation	oxidation	three-way
system	adsorber and DPF (D-cat), oxidation catalyst	catalyst, catalyzed DPF (CSF)	catalyst, fuel borne catalyst DPF (FBC-DPF)		catalyst, catalyzed, DPF (CSF)	catalyst	catalyst (TWC)
material	Corderite	Si-SiC	Si-SiC				
certification	Euro 4	Euro 4	Euro 4	Euro 4	Euro 4	Euro 3	Euro 4
odometer	3100 km	3100 km	3100 km	8100 km	3200 km	14900 km	40000 km
no of NEDC-tests	7	6	15	7	1	1	1

Tableau 2 : Caractéristiques des véhicules testés à l'EMPA

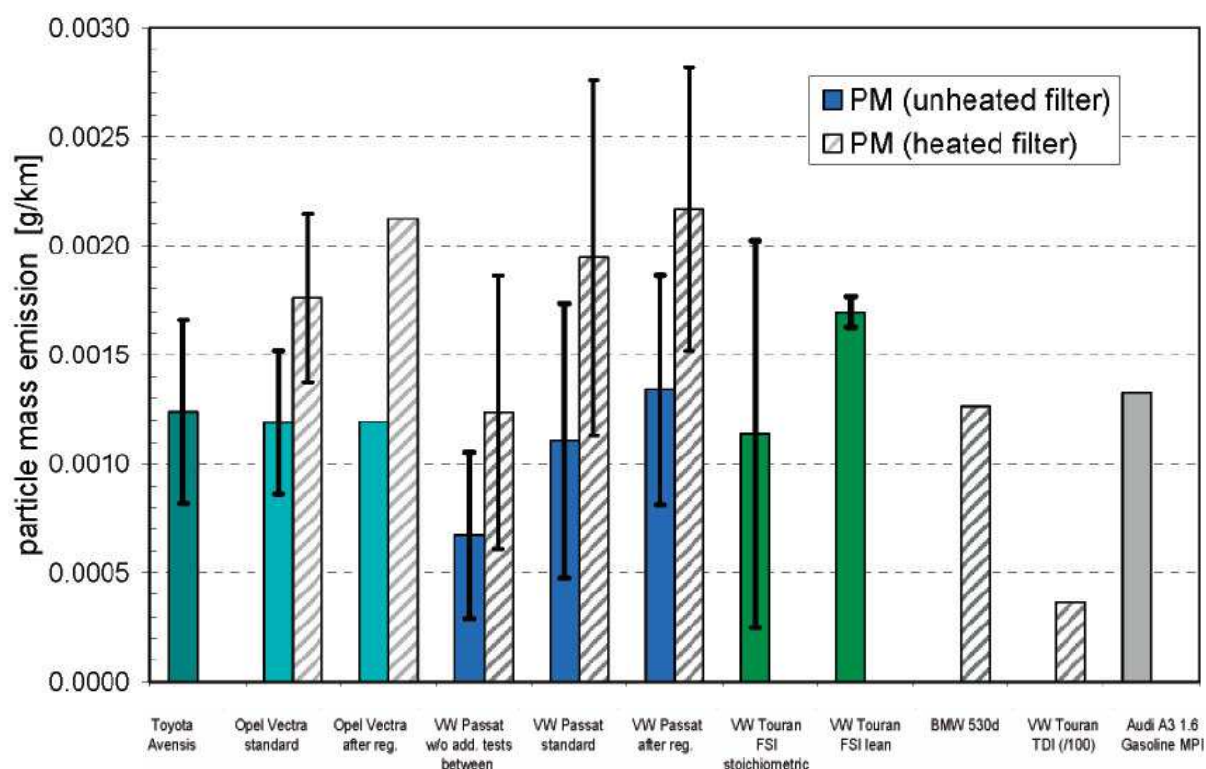


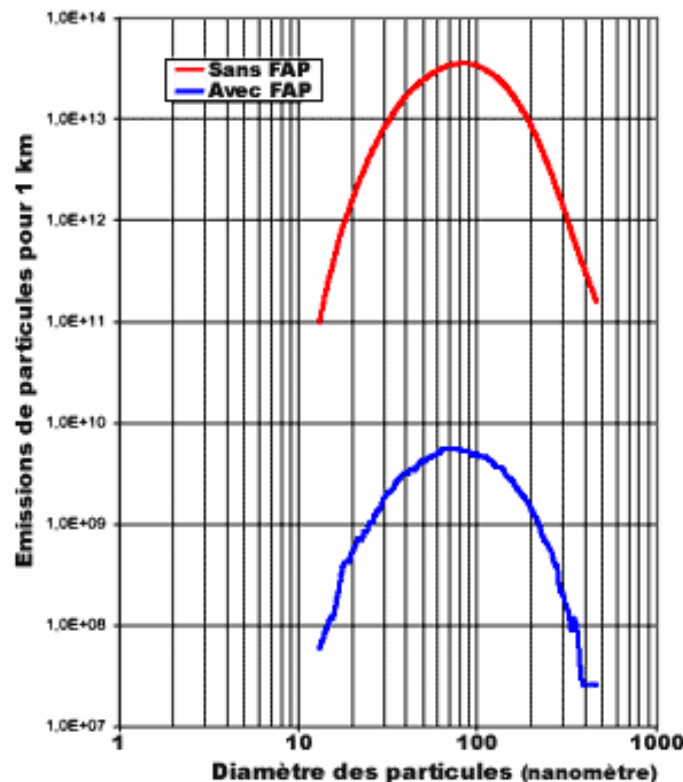
Figure 6 : Emissions de particules sur le cycle NEDC pour les véhicules testés par l'EMPA avec les 2 conditions de mesures au CVS : support de filtre Pallflex chauffé ou non

Les résultats de l'étude suisse confirment à nouveau la grande efficacité des filtres à particules, avec une réduction sur l'ensemble du spectre de taille. Des émissions plus élevées de particules ont été relevées brièvement lors de régénérations constatées et de même, immédiatement après la régénération, alors que le filtre était nettoyé : une hypothèse avancée pour expliquer cette moins bonne rétention d'un des filtres juste après la régénération est celle

de l'absence à ce moment de la couche de particules qui est plaquée normalement sur les parois intérieures du filtre (soot cake) et qui joueraient le rôle d'absorbeur supplémentaire des particules. Les véhicules essence, surtout celui à injection directe, peuvent présenter des émissions de particules plus élevées que celles des diesel FAP mais avec une grande variabilité de niveau.

Bien que les mesures aient eu lieu avec ou sans régénération, il a été impossible à nos collègues suisses d'évaluer les surémissions dues aux régénérations pour un km moyen effectué (ou pour la durée de vie du véhicule), du fait de la grande variété de fréquence et d'intensité dans les régénérations.

D'après un document PSA (Figure 7), la division du nombre de particules émises par la présence du FAP se fait par un facteur 10000 ( $10^4$ , échelle logarithmique) soit une réduction de 99,99 % ! Mais il reste tout de même plusieurs milliards ( $10^9$ ) de particules émises au km, de taille d'environ 0,01 à 0,5  $\mu\text{m}$ . Il est intéressant de noter à nouveau que la réduction est du même ordre pour toutes les tailles de particules, et que le filtre n'augmente donc pas le nombre d'ultrafines, comme on a pu le rencontrer dans la littérature. Il est vrai que les particules les plus fines sont les plus dangereuses, car elles sont susceptibles de pénétrer les bronches le plus profondément.



Doc: PSA

Figure 7 : Réduction du nombre de particules émises suivant leur taille, avec FAP

Il est donc intéressant de caractériser les émissions de ces véhicules pour :

- vérifier l'efficacité des filtres en terme de masses émises, en incluant les régénérations des filtres. La comparaison avec des diesels non filtrés, en terme de nombre de particules émises serait aussi intéressante, mais ce type de mesure n'a pas été réalisé dans l'étude précédente. (certains fabricants de filtres revendiquent une réduction de 99 % non seulement en masse, mais également en nombre de particules)
- voir l'évolution des autres polluants réglementés et des polluants non réglementés, par rapport aux Diesel précédemment testés et non équipés de filtres (Etude réalisée sous le contrat ADEME n° 99.66.014)

En effet, avec les réactions chimiques supplémentaires et la présence de métaux dans les catalyseurs associés aux filtres, il est particulièrement pertinent de mesurer les rejets de substances métalliques et de HAP, COV (aldéhydes/cétones), de la même façon que les rejets des catalyseurs d'oxydation équipant les véhicules essence ont pu être étudiés avec la diffusion à grande échelle de cet équipement.

La précédente recherche à l'Inrets sur le sujet<sup>7</sup> (convention ADEME n° 99.66.014) consistait plus précisément à évaluer les émissions de polluants réglementés et non réglementés d'un échantillon de 30 voitures particulières essence et diesel répondant aux normes d'émissions ECE 1504 à Euro 3. Plus d'une centaine de composés organiques volatils et hydrocarbures poly-aromatiques individuels ont été évalués. De nombreux cycles de conduite représentatifs dont certains spécialement construits, avec démarrage à froid ou à chaud, ont été suivis. Un total de 567 tests (un véhicule, un cycle) a été réalisé.

Les résultats montrent un impact limité mais réel du mode de construction des cycles de conduite sur les émissions, et l'impact généralement positif voire très positif de l'évolution des normes. Une exception concerne les émissions de NOx et du total des COV des véhicules diesel qui augmentent, ainsi que les émissions de CO<sub>2</sub> quasi-stables. La répartition des COV par famille moléculaire fait apparaître la part essentielle des mono-aromatiques, proche de 88 % pour les véhicules essence et de 62 % pour le diesel. La seconde famille en part massique est constituée des alcanes. La répartition des HAP entre phase gazeuse et particulaire dépend de la volatilité des HAP. Les résultats confirment l'effet très positif de la réglementation des véhicules diesel, effet davantage marqué pour les HAP cancérogènes. Pour les véhicules essence, l'évolution est plutôt négative, une augmentation d'environ 20% étant observée à chaque modification réglementaire. Les émissions des véhicules Euro 3 obtenues à chaud pour les 6 HAP sont proches pour les 2 technologies mais l'émission des véhicules essence est 10 fois plus élevée que celle des véhicules diesel avec un démarrage moteur froid.

---

<sup>7</sup> R. Joumard et ali " Campagne de mesure des émissions unitaires de polluants non réglementés des véhicules particuliers ", Rapport INRETS LTE n° 0408, Bron, mai 2004

## 4 Aspects méthodologiques

Le mode opératoire est par certains points, identique au mode opératoire suivi précédemment dans le cadre de la convention Ademe-Inrets-US-USTL-ULCO n° 99 66 014 intitulée "Émissions unitaires de polluants des voitures particulières : technologies récentes et polluants non réglementés". Les cycles de conduite sont identiques ainsi que les méthodes de prélèvement et d'analyse des COV, aldéhydes/cétones et HAP, à quelques améliorations ou modifications près. Les évaluations supplémentaires concernent d'une part la granulométrie des particules et d'autre part les émissions de métaux, avec une analyse rétrospective des émissions métalliques des 11 véhicules diesel précédents (sans FAP) et une analyse comparable sur les 5 nouveaux diesels avec FAP.

L'objet de la phase méthodologique en début d'étude était triple :

- mettre au point l'analyse des concentrations en métaux sur les cartouches d'échantillons prélevées au niveau du CVS (anciennes et nouvelles).
- confirmer les conclusions de la pré-étude et mettre au point un mode opératoire permettant de prendre en compte correctement l'ensemble des phases d'émissions, y compris les périodes de régénération du filtre.
- finaliser le système de prélèvement des particules spécifique défini dans le cadre du projet du 5<sup>e</sup> PCRD Particulates qui lui était dédié et auquel a participé le chef de file du projet. Contrairement au CVS, ce système de prélèvement n'introduit que de très faibles biais pour les différentes tailles de particules. Ce système parallèle et indépendant du CVS n'était pas encore opérationnel à l'Inrets et demandait de nombreux montages annexes. En bout de cette ligne de prélèvement, l'analyseur de granulométrie des particules (ELPI) est parfaitement adapté aux véhicules équipés de filtre à particules.

### 4.1 Méthode d'analyse des métaux

#### 4.1.1 Présentation de la technique

La méthode PIXE utilisée (Particle Induced X-ray Emission) est basée sur l'étude de l'interaction entre un faisceau d'ions de haute énergie délivré par un accélérateur de particules et les atomes de la cible à étudier. La technique consiste à étudier le rayonnement X émis sous l'impact du faisceau, ce qui permet l'identification et le dosage des constituants élémentaires de masse supérieure à l'aluminium. Dans le cas de l'utilisation de supports adaptés, la méthode ne nécessite pas la destruction du filtre collecteur, ni le recours à des étalons car elle repose sur la bonne connaissance théorique des phénomènes physiques mis en jeu (en plus de la détermination correcte des paramètres expérimentaux lors de la mesure).

Cette technique PIXE a été développée au CENBG avec la mise au point d'un système expérimental unique en son genre, spécialement dédié à cette application de la mesure des métaux traces dans les poussières fines, dans le cadre d'un projet de recherche Primequal-Predit (convention 38-98). La validation des résultats obtenus a été réalisée ensuite grâce à la participation du centre à une campagne de mesures inter comparatives entre laboratoires initiée par l'IAEA, et qui a abouti à la mise sur le marché de la première référence de ce type (NIST #SRM 2783).



### **4.1.2 Descriptif de la méthode**

Sur un plan expérimental, les échantillons sont montés sur un porte-échantillon à l'intérieur d'un sas d'introduction. La manipulation des filtres et leur montage se déroule sous une hotte à flux laminaire de classe 100, en prenant les précautions opératoires nécessaires à ce type d'intervention (port d'une blouse et de gants latex non poudrés). La manipulation elle-même s'effectue à l'aide de pinces en plastique pour éviter toute contamination accidentelle par des éléments métalliques. Une fois les échantillons dans le sas, un vide primaire est créé à l'aide d'un système laminaire qui évite une dépression trop brutale entre la pression atmosphérique et le début de l'aspiration. Ceci est destiné à éviter les « coup de bélier » qui peuvent engendrer une perte des particules déposées à la surface de la membrane. Lorsqu'un bon vide primaire est atteint ( $5E^{-3}$  atmosphère) la vanne de communication avec l'enceinte d'analyse sous vide secondaire s'ouvre.

L'analyse des échantillons s'effectue ensuite de façon automatisée grâce à la canne de transfert sur laquelle est monté le porte-échantillon (qui peut supporter 6 filtres de diamètre 47mm). Le faisceau d'ions incident forme une surface d'analyse de 7X10mm, le filtre d'un échantillon se déplace devant celui-ci, et expose 5 points successifs de droite à gauche suivant son diamètre. La surface totale exposée au final forme une bande de 10mm de hauteur sur toute la largeur du filtre, ce qui représente pratiquement un tiers de la surface totale de la membrane, et permet donc d'avoir un résultat d'analyse représentatif de la totalité du prélèvement.

Le flux d'ions utilisés est constitué de protons (atomes d'hydrogène ionisés) et forme sur l'échantillon un courant de 20 à 40 nA.

L'intensité de ce courant est telle qu'il n'y a pas de dégradation observable de l'échantillon (si ce n'est un léger brunissement du filtre, lié aux molécules du polymère du filtre qui se modifient à l'arrière de ce dernier lorsque les particules incidentes perdent la plus grande partie de leur énergie initiale).

Ce courant formé par les charges positives apportées par chaque ion incident est mesuré à l'arrière de l'échantillon (les particules traversent complètement la cible compte tenu de leur énergie) par une cage de Faraday polarisée à un potentiel de 200V afin de capturer les électrons secondaires émis sous l'impact du faisceau de particules. La mesure juste de ce courant doit être réalisée avec le plus grand soin car l'intégration de cette dimension sur le temps de la mesure donne accès à la charge reçue par l'échantillon, c'est-à-dire au nombre d'ions qui ont été envoyés sur l'échantillon pendant l'analyse. C'est la connaissance de cette valeur qui permettra ainsi de pouvoir quantifier le spectre X obtenu et donc la quantité de chaque élément contenu dans la cible.

Le processus physique mis en jeu est celui de la création d'une lacune dans les couches électroniques profondes de l'atome par le flux d'ions incidents. Celle-ci est alors comblée par un électron d'une couche supérieure, et pour assurer la conservation de l'énergie de l'atome deux phénomènes rentrent en compétition : l'émission d'un électron Auger d'une couche externe du cortège, ou l'émission d'un rayonnement X d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. La mesure de cette énergie permettra ainsi d'identifier l'atome qui lui a donné naissance, et le comptage du nombre émis permettra la quantification.

Cette quantification est possible grâce à la bonne connaissance des sections efficaces de création des X, et des conditions expérimentales de la mesure (énergie des ions incidents, angle solide de détection, charge intégrée pendant l'analyse).

Outre les paramètres expérimentaux, la précision de la mesure est augmentée ici par le fait que la quantité de matière déposée par filtre est très faible : Cela signifie que le faisceau ne perd que très peu d'énergie en traversant le dépôt et que son énergie peut être considérée comme constante sur toute la longueur de sa trajectoire. Cette situation est appelée « approximation couche mince ». En tout état de cause, si le dépôt devient plus épais (c'est-à-dire plusieurs mg de matière répartis sur la surface du filtre, il est toujours possible de tenir compte de cette donnée. On introduit alors la valeur correspondante dans le programme de dépouillement, qui l'utilise pour calculer le ralentissement des ions incidents dans la cible (et donc la diminution associée de la section efficace de création du rayonnement X). Dans le même temps, cette grandeur est également utilisée pour estimer la part de rayonnement X créée dans l'échantillon et qui sera auto-absorbée par celui-ci.

Afin d'obtenir la meilleure sensibilité de mesure sur la gamme des éléments recherchés, nous avons choisi d'utiliser un faisceau incident formé d'ions hydrogène  $H^+$  d'énergie égale à 2.5MeV. Ce choix d'énergie assez élevée favorise ainsi une ionisation des couches électroniques profondes des atomes les plus lourds dont les niveaux énergétiques sont plus élevés du fait de la charge électrique du noyau atomique plus forte. Dans le même temps, les ions rétrodiffusés par l'échantillon auront une énergie suffisante pour venir impacter le cristal de germanium du détecteur et le dégrader. Pour prévenir ce phénomène, nous placerons devant celui-ci un absorbant de carbone d'épaisseur judicieusement choisie ( $\approx 300\mu m$ ), qui arrêtera ces particules, mais qui absorbera également les X de plus faible énergie (de masse inférieure au calcium).

Ces conditions analytiques permettront de doser avec une assez bonne sensibilité une douzaine de constituants de masse supérieure au titane (Ti) : chrome (Cr) , manganèse (Mn) , fer (Fe) , nickel (Ni) , cuivre (Cu) , zinc (Zn) , brome (Br) , strontium (Sr) , baryum (Ba) , plomb (Pb) , cérium (Ce).

Cette liste n'est pas exhaustive car le détecteur mesure l'énergie de tout rayonnement X pouvant l'atteindre, et donc permettre l'identification de tout élément du tableau périodique. Nous ne présenterons dans les résultats finaux que les éléments reportés ici car n'avons jamais décelé au cours des analyses des constituants d'une autre nature.

Les valeurs obtenues lors du dépouillement des spectres sont exprimées en quantité d'élément présent par unité de surface, que l'on va ramener à la quantité totale d'élément par filtre à l'aide de la connaissance de la surface du filtre.

### **4.1.3 Contexte des analyses**

Cette technique d'analyse a été sélectionnée du fait de sa bonne sensibilité, et de sa capacité à être multi élémentaire dans la détection et le dosage des éléments chimiques. Malgré tout, pour pouvoir donner son plein rendement, les supports de collection des poussières devront être choisis avec soin.

C'est ainsi que pour les 5 véhicules devant être échantillonnés, notre choix s'est porté sur des membranes en polycarbonate de diamètre 47mm et de porosités  $0,6\mu m$ . Sur ce type de filtre, la matière collectée reste en surface de la membrane, et les phénomènes physiques de ralentissement des ions dans la matière ou d'absorption du rayonnement X peuvent alors être assez finement modélisés.

Ce choix de support adapté à la mesure des métaux à l'état de traces à nécessité un fort développement analytique concernant le système de prélèvement lui-même, mais qui a été rendu obligatoire du fait de cette contrainte.

Pour les 11 véhicules précédemment instrumentés dans le cadre de la convention ADEME n°99.66.014, des filtres de type Pallflex avaient été utilisés. Outre le fait que les particules se retrouvent prisonnières de la structure fibreuse, et qu'il devient alors difficile de prédire quantitativement les phénomènes physiques mis en jeu, leur principal défaut provient de leur composition chimique élémentaire.

En effet, des études préliminaires ont montré que les filtres vierges contiennent déjà de grandes quantités d'éléments métalliques en particulier, et il ne sera alors pas possible de déconvoluer cette réponse de celle des métaux contenus dans les poussières.

Cette difficulté analytique indépendante de la technique de mesure choisie, a dû être contournée par la mise au point d'un protocole de traitement des filtres pour rendre l'analyse élémentaire possible.

Le principe du protocole dont nous allons détailler les différentes étapes, repose sur la mise au point de deux étapes principales.

1. L'extraction des poussières du filtre Pallflex chargé sans que la matière recueillie ne contienne de constituants de ce dernier
2. La redéposition de ces poussières sur un filtre polycarbonate adapté à l'analyse PIXE, en quantifiant précisément le rapport entre la masse de matière analysée au final au regard de ce qui était initialement contenu dans le filtre Pallflex de l'échantillonnage.

#### **4.1.4 Mise au point du protocole expérimental**

Pour résoudre le premier problème d'extraction des particules des fibres du filtre Pallflex, plusieurs solutions ont été explorées.

La voie par attaque chimique de l'ensemble particules+filtres semblant exclue car non sélective, nous nous sommes orientés vers un processus d'extraction mécanique des poussières par immersion dans un solvant et agitation ultrasonique, la solution récupérée étant ensuite re-filtrée sur polycarbonate.

La validation complète du protocole a donc consisté à s'assurer de la qualité des deux étapes du process : la phase d'extraction et la phase de recueil. Les outils de qualification des opérations ont été d'une part la mesure de la masse du filtre par pesée, puis de façon plus fine l'analyse PIXE de la composition de celui-ci.

##### *4.1.4-a Filtres polycarbonate*

Toute la mise au point du protocole d'extraction, puis une partie de sa validation repose sur la pesée des filtres polycarbonate. Ceux-ci sont intéressants pour une analyse chimique ultérieure car ils ne contiennent que très peu d'éléments métalliques, mais la mesure de leur masse est relativement délicate et doit être réalisée d'autant plus finement que la part relative des poussières est faible au regard de la masse totale membrane + particules.

La balance dont nous disposons pour réaliser ces pesées a une sensibilité de l'ordre du microgramme, mais sa répétabilité effective mesurée est de 7µg.

Le premier point clé de la procédure de pesée est un passage à l'étuve à 40°C des filtres pendant 24 heures pour qu'ils soient toujours dans les mêmes conditions d'hygrométrie (la prise de vapeur d'eau étant un élément important de la variation de masse du filtre au cours du temps). Le second élément perturbant pour la mesure est le fait que la membrane se charge électrostatiquement, ce qui crée une force d'attraction avec les bords de l'enceinte de pesée et modifie donc la masse apparente. Pour pallier ce phénomène, nous exposons le filtre à une

source radioactive d'américium 241 ( $^{241}\text{Am}$ ) pendant 3 minutes, de façon à ce que les ions hélium positifs émis viennent neutraliser la charge portée par le filtre.

Nous reportons ci-dessous un tableau de résultats montrant la répétabilité de la mesure de pesée sur un certain nombre de filtres vierges au cours du temps, et lors de leur conservation à l'étuve.

Echantillon	Poids à J0 (mg)	J+1 Différence /J0 ( $\mu\text{g}$ )	J+2 Différence /J+1 ( $\mu\text{g}$ )	J+3 Différence /J+2 ( $\mu\text{g}$ )
A	31,689	-9	+1	+1
B	31,897	-1	-10	+12
C	31,785	-2	-6	+9
D	32,351	-13	0	+3
E	31,829	-5	-1	+5
F	31,292	-2	+13	-1
G	31,616	-15	+10	-2
H	31,657	-12	-3	+10
I	31,865	-13	-4	+8
J	32,357	-12	+10	0

*Tableau 3 : Répétabilité de la mesure de masse d'un filtre au cours du temps*

#### 4.1.4-b Processus d'extraction et de redéposition

Les problèmes rencontrés lors de la mise au point de ce process concernaient les deux phases :

- Sur la phase d'extraction  
La difficulté a consisté à mettre en œuvre une technique qui permettait d'extraire mécaniquement les poussières emprisonnées à cœur du filtre sans toutefois le dégrader trop fortement pour éviter de retrouver dans la solution des fibres le constituant.  
La première idée consistant à simplement immerger le filtre dans un bain d'éthanol et de le soumettre aux ultrasons, n'a pas suffi pour extraire les particules.  
Pour augmenter l'agitation moléculaire du bain, nous avons dû utiliser un générateur ultrasons directif et de haute puissance.  
Une optimisation des conditions d'utilisation (exposition du filtre pendant 20 secondes à 1 cm de la tête de la sonotrode réglée à une puissance de 45W) nous a permis d'arriver à extraire une bonne partie des poussières du filtre sans toutefois le dégrader visuellement.
- Sur la phase de redéposition  
Lors de la mise au point de cette étape nous avons été confrontés à deux difficultés :
  - o La première liée au comportement des filtres polycarbonate sur lesquels nous devons filtrer la solution alcool + particules. L'incohérence des premiers résultats de pesée des filtres avant et après filtration a permis de mettre en évidence une perte de masse de ces derniers lors du passage de la solution. Ce phénomène de « perte au lavage » des polycarbonates diminue avec le nombre de filtrations sur une même membrane. Au final nous ferons donc sur un même polycarbonate 3 rinçages par passage d'éthanol pur avant de constater que la masse du filtre ne bouge plus et donc de l'utiliser pour la filtration finale de la solution éthanol + particules.

Echantillon	Poids initial (PI) (mg)	PR1 Différence /PI (µg)	PR2 Différence /PR1 (µg)	PR3 Différence /PR2 (µg)
a	27,368	-235	-44	+4
b	27,979	-247	-40	-4
c	27,843	-248	-41	+6
d	27,686	-238	-55	+5
e	27,826	-269	-48	+20

Tableau 4 : Perte de masse d'une membrane polycarbonate lors de la filtration d'une solution

- o La seconde difficulté de mise au point du protocole était d'être certain de pouvoir récupérer sur le polycarbonate final les particules, et seulement les particules, du support initial.

Pour cela nous avons travaillé sur des filtres Pallflex vierges, puis appliqué la procédure d'extraction et redéposition.

Tous les essais que nous avons réalisés ont montré qu'on récupérerait au final de la masse sur ces derniers et qu'il y avait donc une dégradation du filtre. Lorsqu'on abaissait la « dureté » des conditions d'extraction par diminution de la puissance ultrason par exemple, pour ne plus récupérer de fibres, le procédé n'était alors plus efficace pour extraire les particules des filtres chargés : Cette « efficacité » d'extraction étant simplement mesurée par l'observation du changement de coloration du filtre qui est un excellent indicateur qualitatif de la masse déposée (Cf. ancien indice « fumées noires » !).

Pour résoudre cette difficulté nous avons mis en œuvre une procédure de pré filtration de la solution afin de séparer les fibres du Pallflex de grosses dimensions ( $\varnothing > 10\mu\text{m}$ ), des particules issues de l'échappement à priori de dimensions bien plus petites. Après plusieurs tentatives nous avons opté pour une pré filtration de la solution en deux étapes : par des polycarbonate de porosité  $10\mu\text{m}$  en premier lieu, puis lors d'une seconde opération par des polycarbonate de porosité  $2\mu\text{m}$ , et enfin la filtration finale sur les membranes de porosité  $0,2\mu\text{m}$  pour récupérer les particules issues de l'échappement.

Pour ces opérations de pré filtrage, les membranes ont également subi un traitement de nettoyage par rinçage à l'éthanol.

Les résultats obtenus par cette procédure sur des filtres Pallflex vierges sont regroupés dans le tableau suivant et montrent la bonne qualité du process en termes de masse de matière recueillie au final sur le polycarbonate.

Echantillon	Poids PC avant dépôt (mg)	Poids PC après dépôt (mg)	Différence (µg)
06/10/04 //01	28,975	28,969	-6
06/10/04 //02	30,103	30,106	+3
06/10/04 //03	29,583	29,596	+13
06/10/04 //04	29,014	29,002	-12
06/10/04 //05	28,815	28,800	-15

Tableau 5 : Masses du polycarbonate après processus d'extraction sur Pallflex vierge

Sur ces filtres qui ne possèdent pas de résidus mesurables en masse du Pallflex vierge, nous avons réalisé des analyses PIXE pour s'assurer qu'à l'échelle de la composition élémentaire il n'y a plus également de constituants initiaux.

Sur ce premier tableau nous avons reporté l'analyse de la composition élémentaire d'une série de filtres polycarbonate n'ayant subi aucun traitement. Les éléments trouvés correspondent aux composants traces résiduels provenant du mode de fabrication de la membrane.

Echantillon	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sr	Ba	Pb	Ce
#1	<9	<5	<5	60	<12	<12	<2	96	<9	<38	<9	<19
#2	<9	<5	<5	42	13	8	<2	35	<9	<38	<9	<19
#3	<9	<5	<5	41	12	10	<2	32	<9	<38	<9	<19
#4	<9	<5	<5	38	8	6	<2	45	<9	<38	<9	<19
#5	<9	<5	<5	46	13	6	18	51	<9	<38	<9	<19
#6	<9	<5	<5	31	6	9	<2	43	<9	<38	<9	<19

Tableau 6 : Quantité d'élément (en ng/filtre) par polycarbonate neuf

Dans le second tableau ci-dessous, nous donnons les résultats de l'analyse de filtres ayant recueilli la matière provenant de filtres Pallflex vierge après application de tout le protocole d'extraction et dont la mesure de masse montrait qu'il ne restait plus de résidus du filtre initial.

Echantillon	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sr	Ba	Pb	Ce
06/10/04 //01	<120	36	<5	633	29	525	310	<12	<9	418	<9	<19
06/10/04 //02	<120	<5	<5	406	18	299	322	<12	<9	107	<9	<19
06/10/04 //03	<120	<5	<5	322	<12	227	406	<12	<9	394	<9	<19
06/10/04 //04	<120	<5	<5	215	<12	275	358	<12	<9	358	<9	<19
06/10/04 //05	<120	<5	<5	191	19	227	585	<12	<9	549	<9	<19
Moyenne				353		310	396			365		
Ecart-type				178		124	112			161		

Tableau 7 : Quantité d'élément (en ng/filtre) restant sur le polycarbonate après procédé d'extraction sur Pallflex vierge

Pour mémoire, nous reportons ci-dessous le résultat semi quantitatif d'une analyse PIXE réalisée directement sur un filtre Pallflex vierge.

Echantillon	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sr	Ba	Pb	Ce
RE407	21096	<1934	<1612	8979	645	<203	770846	<287	6627	1321925	<597	<5970

Tableau 8 : Ordre de grandeur (en nano grammes) de la quantité d'éléments sur un Pallflex vierge

De la comparaison des deux tableaux, on visualise immédiatement le fait qu'une bonne partie des constituants restant au final sur le polycarbonate après le procédé, provient du filtre Pallflex initial.

Ceci est en particulier vrai pour Ba, Fe, Zn.

Pour les éléments Ni et Sr, même s'il en reste en provenance du Pallflex, on est en dessous de la limite de détection de la méthode sur ces éléments, ou dans l'ordre de grandeur de la quantité existant sur le polycarbonate initial.

On ne voit pas le Ti, mais la sensibilité de détection est limitée à cause de la superposition de son signal avec celui du baryum.

En comparant les résultats obtenus sur les polycarbonates vierges et après extraction sur filtre vierge, on observe qu'il n'y a plus de brome, mais qu'en revanche le taux de cuivre sur la membrane augmente très fortement.

La perte du brome peut être expliquée par les opérations de rinçage, cet élément étant utilisé lors du process de création des porosités dans les membranes en polycarbonate (par attaque chimique de la matière organique après fragilisation de celle-ci par passage de particules de haute énergie). Pour ce qui est de l'apparition du cuivre, il s'avère que cet élément provient d'impuretés dans l'éthanol utilisé pour la filtration et nous utiliserons donc ensuite un solvant de qualité supérieure.

Au final la sensibilité de détection sera moins bonne sur ces 5 éléments puisqu'il faudra les considérer comme du bruit de fond appartenant au support, et donc à soustraire du résultat final.

#### 4.1.4-c Application du protocole à deux filtres Pallflex chargés.

Afin de tester la validité du process à une situation réelle, nous l'avons appliqué à deux filtres issus de la série de prélèvements de la phase 3 déjà disponibles.

Le premier tableau ci-dessous représente la masse de matière récupérée au final sur le polycarbonate comparée à celle obtenue par pesée sur les Pallflex initiaux.

Echantillon	Filtre Pallflex : masse du dépôt de l'échantillonnage ( $\mu\text{g}$ )	Polycarbonate : masse du dépôt après extraction ( $\mu\text{g}$ )
PE401137	327	193
PE401138	287	101

*Tableau 9 : Rendement d'extraction obtenu sur 2 filtres Pallflex chargés*

On voit que les rendements d'extraction sont très différents d'un filtre à l'autre : ce n'est pas nuisible à l'analyse puisqu'au final nous rapporterons le pourcentage élémentaire obtenu sur le polycarbonate à la masse recueillie initialement sur le Pallflex. Cela signifie néanmoins que pour avoir une bonne sensibilité d'analyse il faudra que les filtres initiaux soient suffisamment bien chargés pour en extraire une masse analysable, et au final 100 $\mu\text{g}$  par filtre semble être un minimum pour cela compte tenu des observations précédentes.

Les résultats PIXE obtenus sur les membranes polycarbonate après application du procédé d'extraction sont consignés dans le tableau suivant.

Echantillon	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Sr	Ba	Pb	Ce
PE401137	<130	<5	<5	358	<12	179	1743	<12	<9	1910	<9	<19
PE401138	<131	<5	<5	478	<12	203	1361	<12	<9	1373	<9	<19

Tableau 10 : Dosage (en nano gramme par filtre) des éléments recueillis sur Polycarbonate

#### 4.1.5 Conclusion

Au final nous avons abouti aujourd'hui à un protocole stable d'extraction des poussières des membranes de type Pallflex utilisés lors des prélèvements déjà effectués sur les 43 échantillons en provenance des 11 véhicules diesel de l'étude précédente.

On peut donc doser les différents métaux recherchés :

- Pour chrome, manganèse, nickel, brome, strontium, plomb, cérium, nous aurons la sensibilité optimale délivrée par la technique expérimentale.
- Pour le zinc, les niveaux mesurés sont relativement élevés et il sera possible de soustraire une valeur moyenne de bruit de fond déduite des concentrations observées sur les extractions de filtres vierge.
- Pour le cuivre, l'utilisation d'un solvant de meilleure pureté permettra d'améliorer encore la limite de détection sur cet élément.
- Pour le titane, la limite de détection n'est pas très bonne du fait de la présence du baryum et de la superposition de leurs signaux.
- De même pour le fer, la quantité présente dans les poussières recueillies devra être assez importante pour pouvoir se détacher du bruit de fond créé par les résidus du Pallflex dont on ne peut pas s'affranchir.

Au final, l'analyse élémentaire par technique PIXE des métaux recherchés est donc possible. Même si la sensibilité obtenue n'est pas optimale par rapport aux possibilités de la technique, ce travail méthodologique important a permis de tirer le maximum d'informations de ces prélèvements qui avaient été effectués antérieurement.

Ceci a eu un coût en termes de filtres puisqu'un certain nombre a servi à la mise au point du protocole et n'ont pas pu faire l'objet de l'analyse avec le protocole final.

D'autre part, sur les filtres initiaux ayant recueilli trop peu de matière (<100µg), les rendements d'extraction obtenus n'ont pas permis une mesure suffisamment précise de la masse sur le polycarbonate pour que le résultat PIXE soit transformé de façon fiable en quantité d'éléments initialement présents sur le Pallflex.

#### Bibliographie

E.PERDRIX, G.LECORNET, P.DELALAIN, S.SOBANSKA, H.GUEGAN, J.LAUREYENS, A.ROBACHE, A.MORIN, Speciation of lead in ambient air dust combining individual particle analysis by ESEM-EDS, micro-Raman, micro-PIXE and bulk analysis by ICP-MS and selective chemical extractions. *J.Phys. IV France 107 (2003)*

E. NERRIERE, D. ZMIROU-NAVIER, O. BLANCHARD, I. MOMAS, Y. LE MOULLEC, J. LADNER, H. GUEGAN, M. JOYEUX, Distribution de l'exposition de la population urbaine à des polluants particulaires et gazeux génotoxiques et évaluation du risque de cancer. *12<sup>ème</sup> Colloque Scientifique International Transports et pollution de l'air. Avignon 16-18 juin 2003*



H. GUEGAN, Q. LE MINH.

Caractérisation par technique PIXE des poussières inhalables en suspension dans l'air. *1<sup>ères</sup> journées d'études sur l'analyse par faisceau d'ions rapides « IBAF »*. Nouans Le Fuzelier, 10-12 mars 2003.

H GUEGAN, A FLEURY, Y LE MOULLEC, D ZMIROU.

Chemical Analysis of atmospheric fine particles by PIXE technique and research for the respective contribution of different sources. *12<sup>th</sup> World Clean Air & Environment Congress and Exhibition, 26-31 August 2001, Séoul Koréa*

A.PERSON, S.MAZOUÉ, C.PARFAIT, H.GUÉGAN.

Physico-chemical characterization of the aerosols on the platforms of the underground railway. *12<sup>th</sup> World Clean Air & Environment Congress and Exhibition 26-31 August 2001, Séoul Koréa*

H. GUEGAN.

Analyse multi-élémentaire par sonde PIXE des particules fines. Recherche de la contribution respective de différentes sources. *Rapport final de convention Primequal-Predit 38/98 (2001)*

H GUEGAN, A FLEURY, J.B DEMENTHON, Y LE MOULLEC, F SIMON, D ZMIROU, C FERRIERE. Analyse multi-élémentaire par sonde PIXE des particules fines. Recherche de la contribution respective de différentes sources. *16<sup>ème</sup> congrès français sur les aérosols CFA 2000. Paris, les 6 et 7 décembre 2000.*

H. GUEGAN.

Analyse par sonde PIXE des poussières fines en suspension dans l'air. *19<sup>èmes</sup> journées ATMO sur la qualité de l'air. Bordeaux 10-12 octobre 2000.*

H. GUEGAN.

Conception et réalisation d'une Chambre d'Analyse Rapide des Poussières Atmosphériques. Rapport de fin de programme Anvar d'Aide aux Projets Innovants (Contrat n° A.98.06.077. B/AT/IN), 2000.

## 4.2 Granulométrie des particules

### 4.2.1 Contexte à l'INRETS

Pour étudier la granulométrie des particules (nombre de particules par classe de diamètre moyen avec l'ELPI et en terme de surface totale avec l'ASMO) il fallait au préalable finaliser le système de prélèvement des particules spécifique défini dans le cadre du projet du 5<sup>e</sup> PCRD PARTICULATES. L'INRETS a participé à ce projet européen dont l'objet était de tester et valider une nouvelle méthode de prélèvement et d'analyse des particules. L'institut était représenté par le chef de file de ce projet ADEME.

Ce système parallèle et indépendant du CVS n'était pas encore opérationnel à l'INRETS et demandait de nombreux montages annexes ainsi qu'un rodage du protocole de mesure.

### 4.2.2 Description du système de prélèvement

Le système PARTICULATES de mesure des particules est composé de deux parties :

- une partie qui concerne le conditionnement et la dilution de l'échantillon
- une seconde partie qui concerne plus particulièrement l'analyse des tailles de particules.

La Figure 8 ci-dessous représente le système complet de prélèvement et d'analyse des particules.

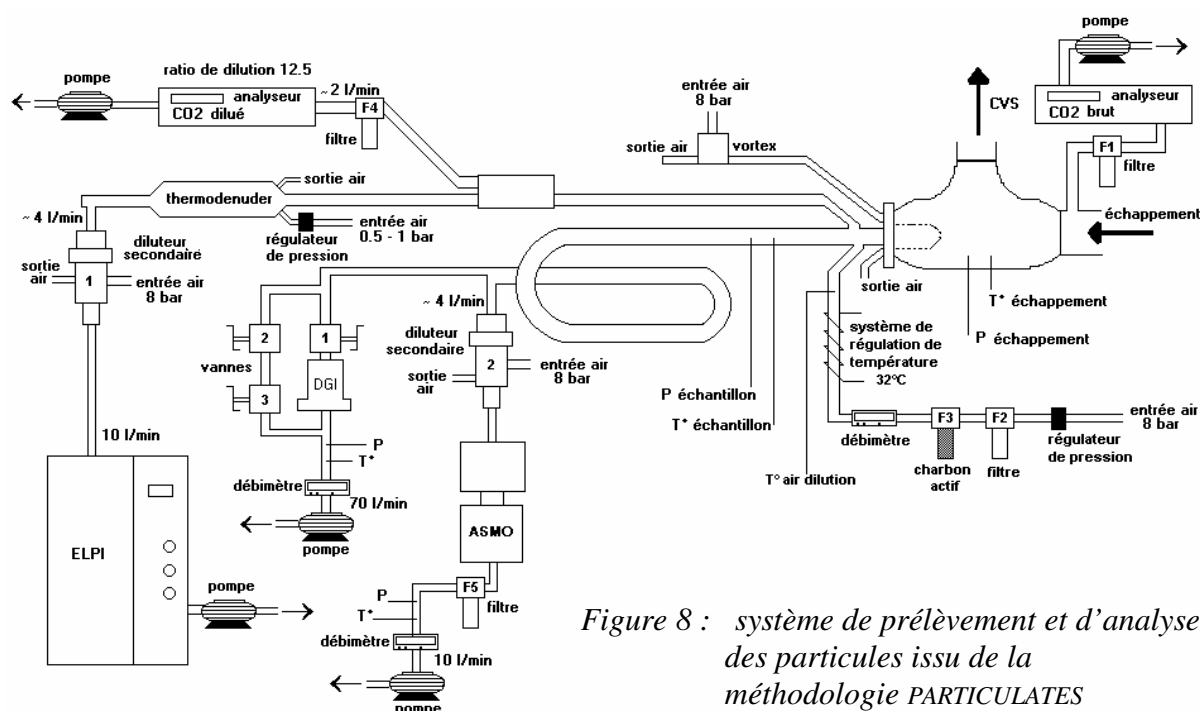


Figure 8 : système de prélèvement et d'analyse des particules issu de la méthodologie PARTICULATES



Figure 9 : Vue d'ensemble du système de prélèvement

#### 4.2.3 Le système de conditionnement et de dilution primaire

Les gaz d'échappement émis par le véhicule arrivent dans une chambre de division ou té, la plus grande partie étant dirigée vers le CVS pour les analyses habituelles et un échantillon est prélevé vers le système de mesure de granulométrie des particules.

La tête de prélèvement pour les mesures des particules est refroidie par un système à effet vortex. Le débit d'air qui commande le vortex est assuré par une vanne réglable manuellement.

L'échantillon gazeux primaire est dilué avec de l'air ambiant filtré (charbon actif) et séché.

L'air ambiant est purifié par tout d'abord un filtre à charbon actif puis par un filtre à particules, ensuite l'air est chauffé dans un caisson à température régulée à 32°C.

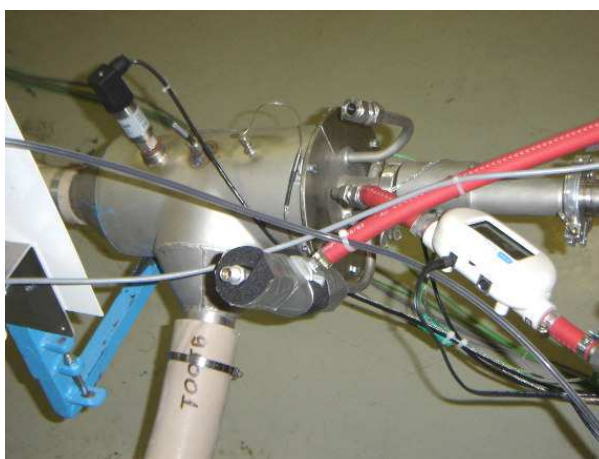


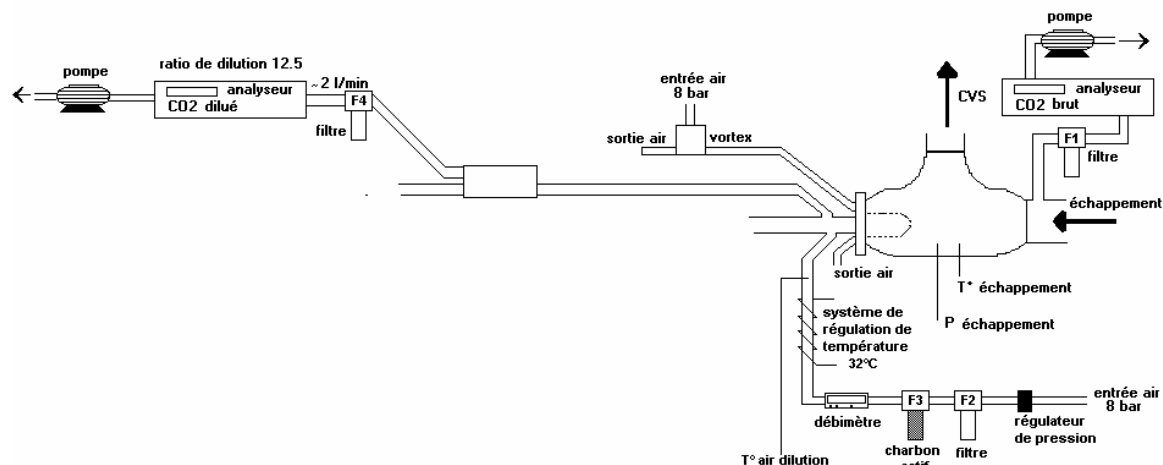
Figure 10 : Vues du té de prélèvement

#### 4.2.4 Le contrôle de la dilution

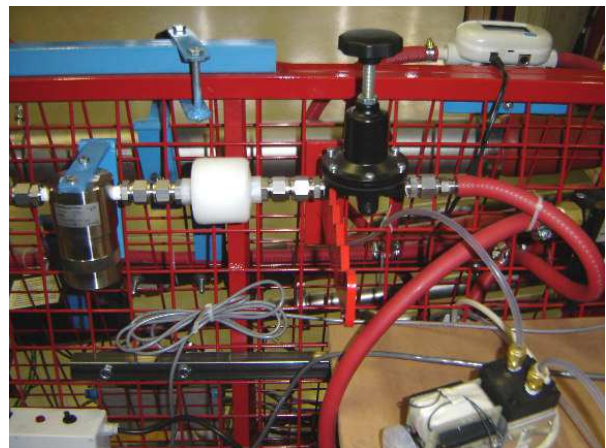
Le taux de dilution est contrôlé par deux analyseurs de CO<sub>2</sub> :

- un analyseur de gaz brut qui prélève l'échantillon à l'entrée du té de dilution. Cet échantillon est bien entendu traité par un groupe froid pour éliminer la vapeur d'eau puis par un filtre à particules.
- un analyseur de gaz dilué placé lui en aval de cette dilution.

Le coefficient de dilution (rapport CO<sub>2</sub> brut / CO<sub>2</sub> dilué) est ajusté à 12,5. Ce ratio est ajusté à l'aide d'une vanne pointeau qui agit sur le débit d'air de dilution.



*Analyseur CO<sub>2</sub> bi canaux*



*Régulation et conditionnement air dilution*

#### 4.2.5 L'analyseur de granulométrie des particules

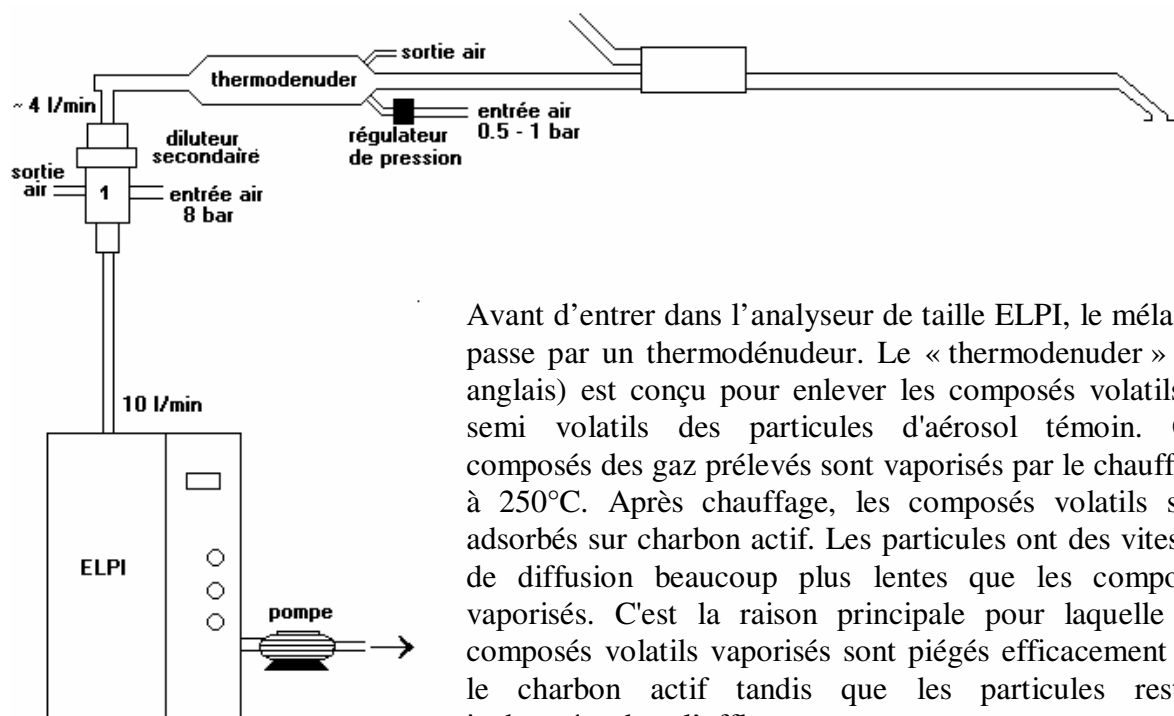
*ELPI (DEKATI Electrical Low Pressure Impactor) : Mesure par taille de particules de 7 nm à 10 µm à partir d'une ligne d'échantillonnage asséchée*

L'ELPI utilise le principe de l'impaction des particules sur différents plateaux, triées selon leur diamètre aérodynamique en 12 classes de taille. Les plateaux de l'impacteur sont calibrés pour que les plus grandes particules soient retenues en premier, dans les étages les plus élevés

et les plus petites aux niveaux les plus bas. L'écoulement de gaz est donc accéléré de niveau en niveau en raison des diamètres de passage qui vont en se rétrécissant.

Le comptage des particules qui sont préalablement chargées électriquement, a lieu sur chaque niveau ou plateau à l'aide d'un électromètre qui produit un courant proportionnel au nombre d'impacts relevés. Les particules demeurent sur les plateaux de l'impacteur après leur détection (par adhésion sur un substrat spécial) et peuvent donc éventuellement subir des analyses physico-chimiques ultérieures.

Le nombre total de particules collectées est exprimé à partir de la somme de tous les courants de décharge relevés et résulte donc d'un coefficient de conversion entre le courant total et le nombre de particules. Les plateaux doivent être nettoyés régulièrement, après les avoir démontés, pour maintenir des conditions les plus constantes possibles de détection des particules. Il est certain que les conditions d'impaction des particules (inhérente au principe de fonctionnement) influent sur les caractéristiques de dépôt des particules et de détection ou comptage par l'électromètre.



Puis l'échantillon asséché est dilué par un système de dilution massique, cette dilution est d'un facteur 2.5, celle-ci n'est pas contrôlée, elle repose uniquement sur les caractéristiques de l'appareil (mass flow). Le protocole prévoit un débit d'échantillon de 4 l/mn pour un débit d'air de dilution de 6 l/mn.

L'échantillon est ensuite analysé dans l'impacteur basse pression ELPI. Une pompe montée à la sortie de l'appareil assure un prélèvement à débit constant de 10 l/mn.

## **4.3 Prélèvement et analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**

### **4.3.1 Définition**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent dans l'environnement une classe de micropolluants organiques particulière, très probablement la plus étudiée. Ils sont constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en cycles aromatiques condensés.

L'importance des HAP a été mise en évidence par la découverte de leur pouvoir cancérogène et mutagène. Plusieurs études épidémiologiques ont montré que les HAP sont impliqués dans l'apparition de nombreuses formes de cancers chez l'homme. Suite à de nombreuses études sur des animaux de laboratoire, un grand nombre d'HAP ont été recensés et l'Agence de Protection de l'Environnement américaine (USEPA) recommande aujourd'hui l'analyse de 16 HAP, du naphthalène (2 cycles) jusqu'à l'indénopyrène (6 cycles).

En Figure 11 sont représentés les différents HAP retenus dans cette norme ainsi que leur classement par l'International Association for Research on Cancer (IARC) selon leur toxicité.

Les HAP sont présents à la fois dans l'atmosphère, l'eau, les sols et les aliments. Ils sont formés soit par des processus naturels soit par des processus anthropogéniques.

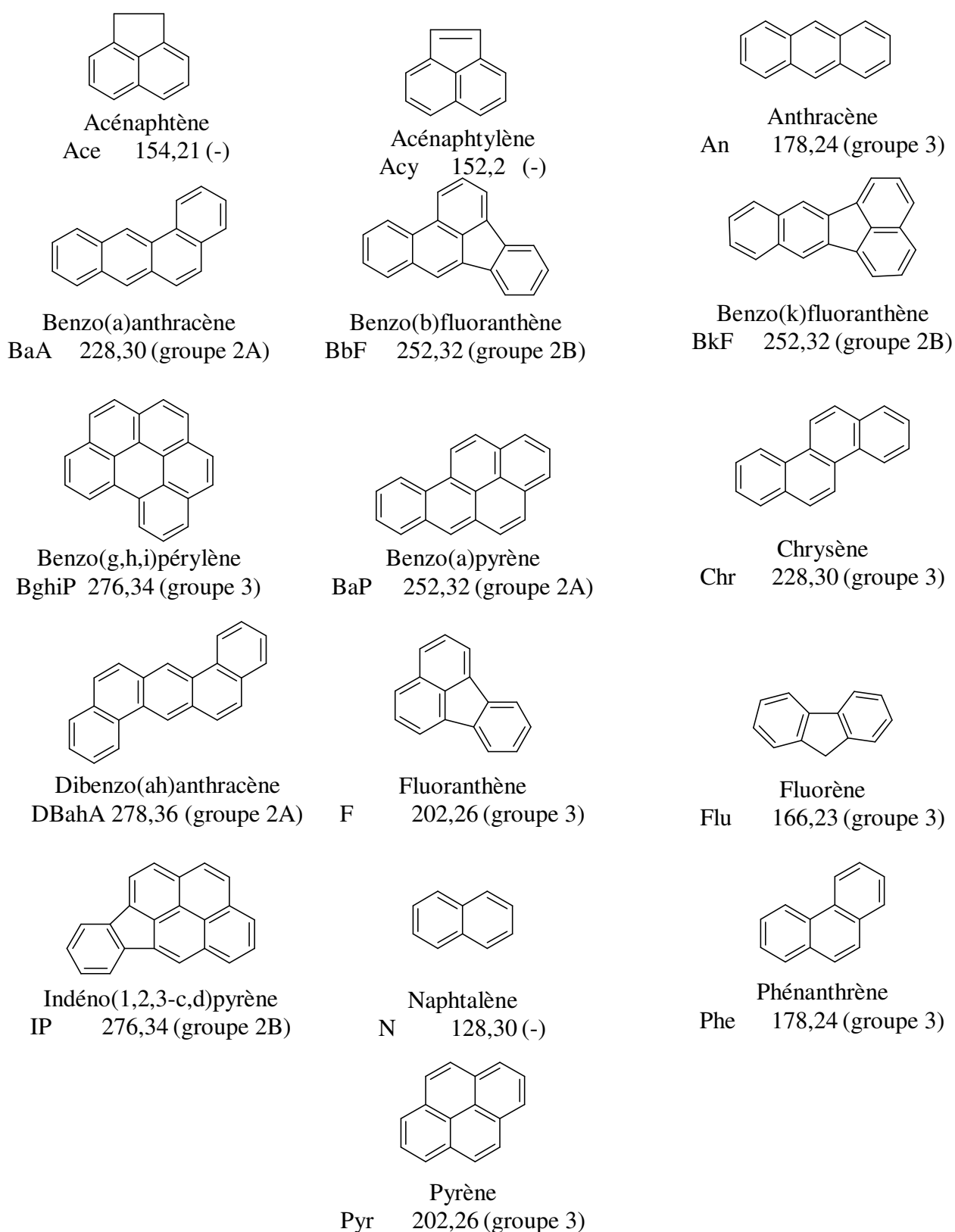


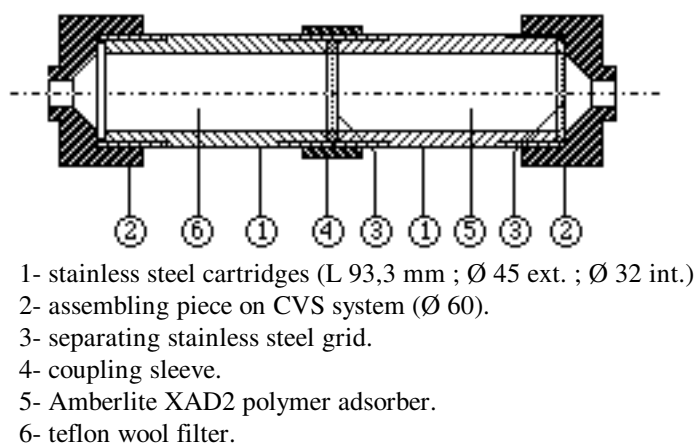
Figure 11: Structure des 16 HAP analysés, avec leurs nom complet, abréviation, et groupe IARC pour l'homme (classes 1 : cancérigène, 2A : cancérigène probable, 2B : cancérigène possible, 3 : inclassable quant à sa cancérigénité, 4 : probablement non cancérigène).

### 4.3.2 Méthode expérimentale

Il existe toujours actuellement un manque général de méthodes standardisées pour le prélèvement et l'analyse d'HAP à l'émission ou en milieu atmosphérique. Traditionnellement les prélèvements sont effectués sur des filtres en fibre de verre ou téflon en utilisant de grands volumes d'air. Dans ces conditions les HAP à 2, 3 et 4 noyaux ne sont pas complètement retenus compte tenu de leur plus grande volatilité. Il est indispensable d'utiliser en aval du filtre un garnissage adsorbant. Les matériaux utilisés sont le plus souvent une résine XAD2 ou une mousse de polyuréthane (PUF).

#### 4.3.2-a Prélèvement des échantillons

Parallèlement aux émissions de polluants réglementés, les HAP sont prélevés à l'extrémité du tunnel de dilution du système de prélèvement à débit constant CVS à l'aide d'un dispositif filtrant et adsorbant. Le système, constitué de deux cartouches en acier inoxydable séparées par une grille inox et reliées entre elles par une pièce filetée d'accouplement, est introduit sur une ligne spéciale de prélèvement du CVS (*Figure 12*).



*Figure 12: Schéma du dispositif de prélèvement.*

Les garnissages, laine de téflon (réalisée à partir d'un rond de téflon commercial) et résine Amberlite XAD2 (produit Supelco ref 10357), sont purifiés au laboratoire par deux cycles successifs Soxhlet de 8 heures avec du cyclohexane. Le solvant utilisé est un produit Merck Chromanorm pour HPLC.

Les débits de prélèvement sont ramenés à une température de 20°C. Les conditions réelles de température s'échelonnent autour de 20-30°C pour l'ensemble des prélèvements réalisés.

Après transfert au laboratoire dans des conditions de froid et d'obscurité, les garnissages sont traités selon les procédures expérimentales d'extraction et de purification ci-après.

#### 4.3.2-b Traitement des supports de prélèvement

Les différents supports de prélèvement (laine de Teflon et résine XAD2) subissent un traitement particulier avant l'analyse proprement dite. Le protocole de traitement de la laine de Teflon et de la résine XAD est un protocole mis au point et validé par le LCME. Il comporte trois étapes principales : l'extraction des HAP du support par un solvant organique, la concentration de l'extrait et la purification de la matrice obtenue.



**Extraction** : les supports sont insérés dans un ballon contenant 150 ml de cyclohexane. L'extraction s'opère par ultrasons pendant 30 mn, sous réfrigérant. Le solvant utilisé est un produit Merck Chromanorm pour HPLC.

**Concentration** : l'extrait est ensuite filtré sous vide. Après un rinçage de la verrerie avec 2 x 50 ml de cyclohexane, le filtrat est récupéré dans un ballon. Les trois fractions de 20 ml de rinçage du système de filtration sont ajoutées au filtrat initial et le tout est concentré à l'évaporateur rotatif jusqu'à environ 1 ml. L'extrait est recueilli dans un flacon ambré de 7 ml, ainsi que les fractions de rinçage (3 x 2 ml d'hexane). Une évaporation sous un faible courant d'azote est réalisée pour obtenir un échantillon presque sec. Ce dernier est repris dans 1 ml d'octane.

**Purification** : avant de procéder à cette étape de purification, il est nécessaire de conditionner des cartouches de silice Sep-pack (Waters). Les solvants sont des produits Fluka de qualité spectroscopique.

- conditionnement : successivement des solvants de polarité décroissante sont introduits dans la cartouche : 10 ml de méthanol, suivi de 10 ml de chloroforme pour finir avec 10 ml d'hexane.
- purification des extraits : 400 µl d'échantillon dans l'octane sont déposés en tête de cartouche. 10 ml d'hexane suffisent pour l'élution des analytes, les impuretés polaires restant accrochées à la phase stationnaire de la cartouche.

Après une évaporation sous courant d'azote jusqu'à ce que l'éluat soit presque sec, l'échantillon purifié est repris avec 0,5 ml d'acétonitrile.

#### 4.3.2-c Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)

##### *Appareillage*

La quantification des HAP s'effectue sur une chaîne de chromatographie liquide Merck-Hitachi comprenant les éléments suivants:

- Une pompe L6200-A équipée d'un système de gradient basse pression,
- Un passeur d'échantillon automatique AS-2000A Autosampler avec une boucle d'injection de 20 µl,
- Une colonne Lichrocart 250-4 Lichrospher PAH munie d'une pré colonne. Il s'agit d'une phase C18 (considérée comme polymérique) optimisée particulièrement en porosité pour la séparation des HAP (25cm x 4mm).
- Un détecteur UV-Visible L-4250 équipé de deux lampes tungstène et deutérium,
- Un détecteur de fluorescence F-1080, utilisant une lampe Xenon et deux monochromateurs programmables de 200 à 900 nm avec 15 nm de bande passante,
- Un logiciel d'acquisition et de traitement des données : HPLC Manager D-6000.

La colonne est installée dans un bain-marie à circulation relié à un Polystat (Bioblock) qui permet de réguler la température à 20 à  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  près.

##### *Protocole d'analyse CLHP-Fluorescence*

L'étude est réalisée sur une chaîne de chromatographie de marque Merck-Hitachi, équipée de la colonne LiChroCart, alimentée par une boucle d'injection à volume fixe de 20 µl et couplée à des spectromètres d'absorption et de fluorescence. Le fonctionnement de l'ensemble du système est contrôlé et géré à l'aide du logiciel CLHP Manager D-6000, pour l'acquisition et le traitement des données. L'élution est effectuée avec une phase mobile ACN/H<sub>2</sub>O à un débit de 1 ml/mn. Les solvants utilisés sont de l'acétonitrile Baker pour chromatographie liquide et

de l'eau de qualité ultra pure.

Le gradient mis en oeuvre, détaillé dans le Tableau 11, permet, en augmentant la séparation des pics, d'effectuer plus aisément les changements de couples de longueurs d'onde d'excitation et d'émission en cours d'élution. Ces conditions différentes selon les HAP sont rassemblées dans le Tableau 12.

Temps (min.)	% ACN	%H <sub>2</sub> O
0	60	40
3	60	40
15	100	0
40	100	0
45	60	40

*Tableau 11: Gradient ACN/H<sub>2</sub>O utilisé*

Temps (mn)	Excitation (nm)	Émission (nm)	HAP détectés
0	220	320	N, Ace, Flu
14,5	250	362	Phe
16,7	244	400	An
19,0	286	460	Fla
20,7	333	382	Pyr
24,2	265	380	BaA, Chr
28,0	296	425	BbF
30,5	296	405	BkF, BaP, DbahA, BghiP
40,0	302	500	IP

*Tableau 12: Programmes des valeurs  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  en détection de fluorescence.*

### ***Abréviations utilisées en nomenclature des HAP***

Les abréviations suivantes sont utilisées pour les 16 HAP choisis par l'USEPA et analysés dans cette étude : Acénaphthène Ace, Acénaphthylène Acy, Anthracène An, Benzo[a]anthracène BaA, Benzo[b]fluoranthène BbF, Benzo[k]fluoranthène BkF, Benzo[ghi]perylène BghiP, Benzo[a]pyrène BaP, Chrysène Chr, Dibenzo[ah]anthracène DBahA, Fluoranthène F, Fluorène Flu, Indéno[1,2,3-cd]pyrène IP, Naphtalène N, Phénanthrène Phe, Pyrène P. Par ailleurs les Benzo[b]Chrysène BbC, Benzo[e]pyrène BeP, Benzo[j]fluoranthène BjF et Perylène Per ne sont pas ici analysés.

L'acénaphthylène Acy est analysé en absorption UV à 254 nm.

La méthode de calibration choisie est une méthode de standardisation externe validée au laboratoire LCME.

Une solution mère (SM) des 16 HAP étudiés est constituée en diluant 300 mg d'une solution commerciale [mélange à façon Supelco dans un mélange méthanol : dichlorométhane (50 : 50)] dans environ 30 g d'acétonitrile.

À partir de cette solution mère, des solutions filles dont la gamme de concentration varie entre SM/100 et SM/20 sont préparées dans l'acétonitrile.

Un blanc analytique réalisé en parallèle avec les échantillons réels fait apparaître certains HAP, mais pour des quantités tout à fait négligeables, essentiellement présentes dans les solvants utilisés pour le protocole d'extraction.

Les valeurs obtenues pour les deux types de support laine de Téflon et résine XAD2 et pour chaque HAP sont rassemblées dans le Tableau 13.

Les rendements et les coefficients de variation de la méthode ont été déterminés à partir d'essais multiples réalisés sur des solutions standard de concentrations connues. Ces valeurs sont également indiquées pour chaque HAP (tableau suivant)

HAP	concentration en ng/ml		Rendement extraction %	% d'erreur (analytique + traitement)
	Blanc R	Blanc T		
N	5,997	5,997	9	50
Ace	0,425	0,425	30	50
Flu	2,270	2,270	80	50
Phe	15,699	15,699	50	25
An	0,438	0,438	65	25
Fla	1,249	1,249	100	25
Pyr	1,193	1,193	100	35
BaA	0,505	0,505	100	25
Chr	0,276	0,276	100	25
BbF	0,058	0,058	100	25
BkF	0,004	0,004	100	25
BaP	0	0	100	25
DBahA	0	0	100	25
BghiP	0	0	100	25
IP	0,160	0,160	100	25
Acy	33	33	10	50

*Tableau 13 : Caractéristiques du traitement des données analytiques en chromatographie liquide : blanc analytique, rendements d'extraction et coefficient de variation de la méthode.*

Les limites de détection LOD (rapport signal/bruit = 3) et de quantification LOQ (rapport signal/bruit = 10) sont déterminées pour chaque HAP à partir de la méthode usuelle de détermination manuelle du rapport signal sur bruit obtenu pour différentes solutions à des concentrations choisies près de ces limites.

Cette méthode analytique par CLHP avec étalonnage externe fait également l'objet d'un suivi analytique systématique à l'aide de cartes de contrôle.

## 4.4 Spéciation des COV au CCM (ULCO)

### 4.4.1 *Rappels des méthodes de prélèvement et d'analyse*

La famille des composés organiques volatils regroupe une multitude de molécules appartenant aux groupes suivantes :

- Alcanes (linéaires ou ramifiés ou cycliques)
- Alcènes (linéaires ou ramifiés à double liaison simple ou multiples)
- Alcynes (linéaires ou ramifiés à triple liaison simple ou multiples)
- Composés aromatiques (mono ou poly aromatiques)

On partage ces composés en deux catégories distinctes : les hydrocarbures dits « légers » ( $C_2$  à  $C_6$ ) et les hydrocarbures dits « lourds » ( $C_7$  à  $C_{15}$ ).

L'analyse des échantillons prélevés lors des essais sur le banc à rouleaux de l'INRETS a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un système de désorption thermique. Les hydrocarbures de faible masse moléculaire ( $C_2$ - $C_6$ ) ont été détectés par ionisation de flamme, tandis que les plus lourds ( $C_6$ - $C_{15}$ ) sont déterminés par spectrométrie de masse.

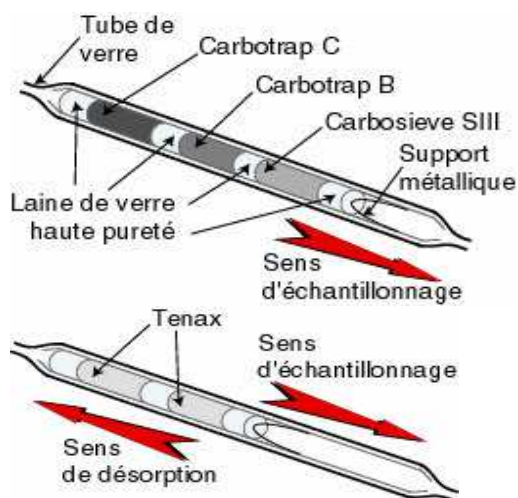
#### 4.4.1-a Prélèvement

Etant donné le nombre important de molécules de COV recensées à l'échappement automobile, le choix des adsorbants s'est révélé une étape importante permettant de définir l'étendue de la gamme des composés qui seront étudiés. Nous avons donc décidé de manière à atteindre la plus grande gamme de composés cibler notre échantillonnage sur les composés organiques constitués de 2 à 15 atomes de carbone sachant que quelques composés comportant jusqu'à 20 atomes de carbone ont été identifiés sur certains véhicules. Les molécules à plus de 15 atomes sont considérées comme n'appartenant pas à la famille des COV du fait de leur volatilité plus restreinte.

L'échantillonnage de ces composés est réalisé sur des cartouches adsorbantes:

- Cartouche Carbotrap B et C et Carbosieve SIII pour les  $C_2$  à  $C_6$
- Cartouche Tenax pour  $C_6$  à  $C_{15}$  et +

Les cartouches sélectionnées sont des tubes de verre remplis d'adsorbants de type Tenax, Carbotrap et Carbosieve S III. Les carbones graphités de types Carbotrap B et Carbotrap C ont été placés en amont du tamis moléculaire de carbosieve SIII utilisé pour échantillonner les hydrocarbures de  $C_2$  à  $C_5$  afin de prévenir d'une éventuelle contamination de ce dernier par les hydrocarbures semi volatils. Le Tenax est un polymère poreux (monomère oxyde de 2,6-diphényl, p-phénylène) présentant une faible affinité pour les composés polaires comme l'eau ou le méthanol et permettant de prélever les composés volatils ou semi-volatils contenant de 5 à 15 atomes (et plus) de carbones. Les caractéristiques de ces cartouches sont détaillées sur la Figure 13.



➤ Dimensions du tube en verre (société PerkinElmers) :

Longueur totale : 8 cm

Diamètre extérieur : 0,6 cm

Diamètre intérieur : 0,4 cm

➤ Caractéristiques des cartouches :

**COV C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, Carbone graphité :**

Carbotrap C (150 mg)

Carbotrap B (200 mg)

Carbosieve SIII (400 mg)

Séparation des couches d'adsorbants par de la laine de verre haute pureté.

**COV C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, Tenax (société SKC) :**

Tenax TA (280 mg)

➤ Conservation :

A -15°C au congélateur et à l'abri de la lumière

Figure 13: Schéma descriptif des cartouches adsorbantes pour l'échantillonnage des COV

Avant chaque prélèvement, les cartouches de prélèvement des COV sont conditionnées thermiquement à 250°C pour les cartouches Carbotrap et à 200 – 220 °C pour les cartouches Tenax pendant trois heures sous un flux contrôlé d'azote haute pureté, sinon nous utilisons des cartouches neuves. La conservation des échantillons est réalisée en obturant hermétiquement les cartouches à l'aide de bouchons Swagelock munis de bagues en Téflon et en les plaçant au congélateur à -18°C.

Les débits de prélèvement des gaz d'échappement sur les cartouches ont été ajustés dans une phase préliminaire d'essais. Pour les voies de prélèvement TENAX et Charbon Actif une seconde cartouche a été placée en série dans le but de s'assurer que la totalité des COV sont adsorbés sur la première cartouche et qu'aucun polluant ne s'en est échappé par migration (phénomène de perçage). L'analyse des cartouches placées en série a révélé la présence de traces de COV pour les débits de prélèvement retenus initialement.

Afin de pallier ce problème, les débits de prélèvement ont été réduits sur chacune des cartouches. Pour les cartouches Charbon actif, le volume pompé a été divisé par 4 sur chacun des cycles testés. Par contre les modifications sur les cartouches Tenax ont été effectuées uniquement sur les cycles IUFC 15 Froid et IUFC 15 Chaud.

Les temps de pompage étant fixés par le banc à rouleaux et la durée du cycle étant fixe, nous avons adapté les débits de pompage afin de réduire le volume pompé par cycle et donc réduire le taux de perçage des composés légers, tout en sachant que trop réduire le volume prélevé entraînerait une perte de sensibilité.

Les valeurs de durée du cycle, de débit de pompage et de volumes de prélèvements sont données dans les Tableau 14 et Tableau 15 .

CYCLES	IUFC 15 INRETS Froid	IUFC 15 INRETS Chaud	Low et High URBAIN	Low et High AUTOROUTIER
<i>Durée du cycle (s)</i>	2835	2835	1013 (valeur moy. sur high et low)	1064.5 (valeur moyenne sur high et low)
<i>Volume (L) moyen<sup>\$</sup> Charbon Actif</i>	<b>14.23 (2)*</b> 7.18 (15) 3.62(13)	<b>14.23 (2)*</b> 7.19(15) 3.81(13)	<b>4.69 (2)*</b> 4.69(19) 1.25(10)	<b>3.73(2)*</b> 3.67(19) 1.10(10)
<i>Débit de pompage (ml/min)</i>	301,16 151,95 76,61	301,16 152 ,16 80 ,63	277 ,78 277,78 74,03	210 ,23 206 ,85 65,15

<sup>\$</sup> : Volumes normaux à 1013 hPa et 273,2 K.    \*valeurs de volumes initiales

Rq : les valeurs entre parenthèses indiquent le nombre de véhicules testés dans ces conditions

Tableau 14 : Volume de prélèvement sur cartouche Tenax

CYCLES	IUFC 15 INRETS Froid	IUFC 15 INRETS Chaud	Low et High URBAIN	Low et High AUTOROUTIER
<i>Durée du cycle (s)</i>	2835	2835	1013 (valeur moy. sur high et low)	1064.5 (valeur moyenne sur high et low)
<i>Volume (L) moyen <sup>\$</sup> Tenax</i>	<b>4.69 (2)*</b> 2.38(15) 1.09 (13)	<b>4.71(2)*</b> 2.37 (15) 1.18(13)	<b>1.45 (30)*</b>	<b>1.19 (30)*</b>
<i>Débit de pompage (ml/min)</i>	99 ,25 50 ,37 23 ,06	99,68 50 ,15 24,97	85,88	67,07

<sup>\$</sup> : Volumes normaux à 1013 hPa et 273,2 K.    \*valeurs de volumes initiales

Rq : les valeurs entre parenthèses indique le nombre de véhicules testés dans ces conditions

Tableau 15 : Volume de prélèvement sur cartouche carbotrap

Les modifications menées au cours de cette étude pour une meilleure optimisation des analyses montrent que les dernières conditions de volumes prélevés ne révèlent aucune trace de COV après analyse de la seconde cartouche en série.

#### 4.4.1-b Analyse

L'analyse des échantillons prélevés lors des essais sur le banc à rouleau de l'INRETS a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un système de désorption thermique. Les hydrocarbures de faible masse moléculaire (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) ont été détectés par ionisation de flamme, tandis que les plus "lourds" (C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> et +) ont été déterminés par spectrométrie de masse.

⇒ *Cas des COV « légers »  $C_2$  à  $C_6$*

La chromatographie mise à notre disposition pour les analyses des COV dits « légers » est un chromatographe phase gaz équipé d'un détecteur FID Perkin Elmer Autosystem couplé à un désorbeur thermique Turbomatrix TD.

Le principe de fonctionnement du désorbeur thermique Turbomatrix TD de chez Perkin Elmer ainsi que les différentes conditions d'analyses sont explicitées ci-après:

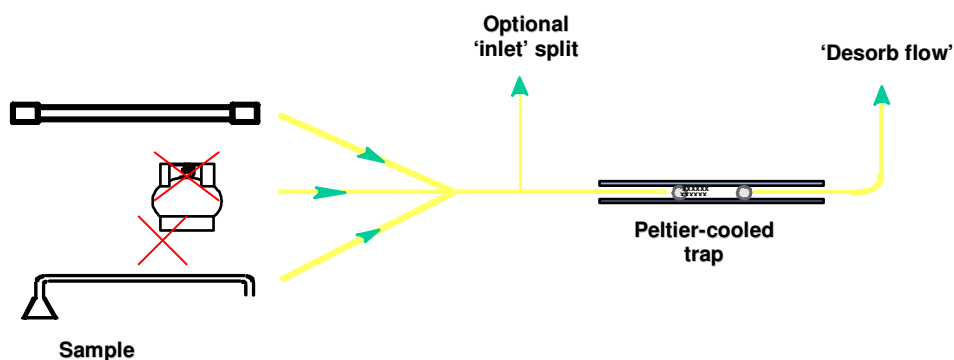


Figure 14 : Etape de désorption de la cartouche échantillon

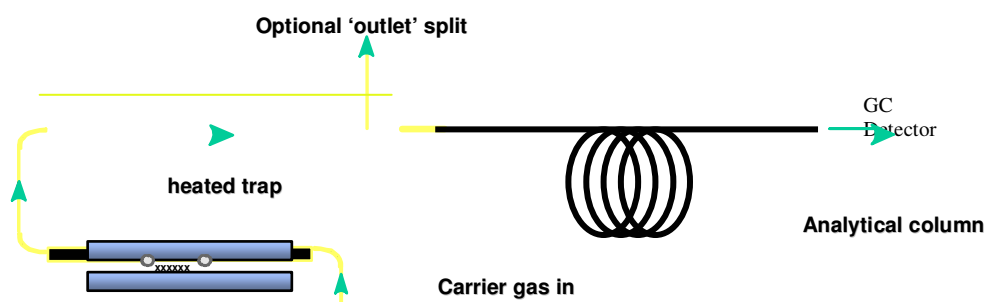


Figure 15 : Etape de désorption du piège froid.

La cartouche échantillon est chauffée pendant un temps donné et les composés volatils contenus dans l'échantillon sont balayés par un flux de gaz inerte (azote) vers le piège froid où ils sont concentrés. A la fin de cette étape le piège froid est rapidement chauffé afin de libérer les composés volatils et les envoyer dans la colonne chromatographique via une ligne de transfert chauffée.

- *Analyse:*

*Conditions de désorption*

Désorption cartouche : 7,5 min à 250 °C

Désorption cold trap : 1min à 300 °C

Ligne de transfert : 200 °C

### *Conditions de chromatographie*

Les conditions analytiques retenues pour la mesure des COV dits « légers » sont les suivantes :

Détecteur : Détecteur à ionisation de flamme (Perkin Elmer)  
Pression d'air : 2 bars  
Pression d'hydrogène : 3,3 bar  
Colonne : RT alumina Restek (50 m\*0.53\*1µm)  
Phase stationnaire : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl  
Gaz vecteur : Azote  
Pression : 8 Psi  
T° détecteur : 250°C  
Programmation de température : 35 °C pendant 5 min  
5°C/min jusqu'à 110°C  
10°C/min jusqu'à 200°C  
200°C pendant 40 min

Les contraintes expérimentales de l'étude menée précédemment sur les COV « légers » [1] mettait en œuvre une colonne Poraplot Q commercialisée par la société Chrompack constituée d'une phase stationnaire à base de polymère poreux (polystyrène-divinylbenzène) connu pour sa grande stabilité en présence d'eau. La modification de l'appareillage nous a fait revenir à l'utilisation d'une colonne de type KCl /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercialisée par la société Restek. Dans les nouvelles conditions opératoires, cette dernière peut être régénérée par chauffage à 200°C pour éliminer la présence d'eau et permettre ainsi une séparation correcte des composés de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>.

- *Etalonnage et calibration*

La calibration de l'appareil est réalisée à partir de mélanges synthétiques de COV comprimés dans des bouteilles de type Scotty certifiés par la société SUPELCO couvrant 25 composés de la gamme C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> et de composés liquides purs de chez ALDRICH.

D'après la littérature [1 et 2 en fin de § 4.4], d'autres composés sont susceptibles d'être émis par les véhicules automobiles, certains de ces composés ont été analysés afin de déterminer leurs caractéristiques physico-chimiques (temps de rétention, ordre d'élution) et permettre ainsi une identification lors de l'interprétation des données relatives aux cartouches si nécessaire.

⇒ *Cas des COV « lourds » C7 à C15*

- *Analyse*

Les COV dits « Lourds » étudiés dans cette étude sont constitués d'hydrocarbures contenant de 6 à 15 atomes de carbone. L'appareil utilisé pour leur mesure est le EM 640 de chez BRUKER, dans sa configuration usuelle, c'est à dire chromatographie en phase gazeuse (CG) couplé à la spectrométrie de masse (MS).



Les conditions analytiques retenues pour la mesure sont les suivantes :

Détecteur : Détecteur de masse  
Gamme de détection : 40 à 300 u.m.a.  
Colonne : JW Scientific DB5 (25 m x 0,32 mm x 0,25 µm)  
Phase stationnaire : 5% diphényle et 95% diméthylpolysiloxane  
Gaz vecteur : Azote qualité Premier (Air Products)  
Pression : 0,3 bar  
T° injecteur : 200°C  
T° détecteur : 200°C  
T° connecteur : 200°C  
T° Interface : 200°C  
T° désorbeur : 220°C  
Temps de désorption : 5 min  
Temps d'injection : 8 s  
Temps de purge de l'injecteur : 10 min  
Programmation de température : 35 °C pendant 5 min  
5°C/min jusqu'à 220°C  
220°C pendant 20 min

- *Etalonnage et calibration*

La calibration de l'appareil est réalisée à partir de mélanges synthétiques de COV couvrant une grande gamme de composés de C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>

L'identification des composés est faite par spectrométrie de masse et par comparaison avec des bases de données de produits référencés (bibliothèque NIST) et confirmation par les temps de rétention des standards injectés.

#### **4.4.2 Améliorations possibles**

Lors de l'étude PNR précédente ont été optimisés :

- notre protocole de nettoyage des cartouches des COV légers (carbones graphités qui peuvent être ré-utilisés) avant de les envoyer à l'INRETS pour utilisation. Rappelons en revanche que pour les COV lourds, ne sont utilisées que des cartouches Tenax neuves scellées qui ne seront ouvertes qu'au moment du prélèvement.
- les débits de prélèvement sur cartouche (les temps de prélèvement sont imposés par la durée des cycles) afin de limiter au maximum les perçages éventuels ; les débits peuvent varier de 300 à 75 ml/min pour le Tenax et de 100 à 25 ml/min pour les carbotraps tous cycles confondus.

Il a été vérifié au début des tests que les perçages, s'ils n'étaient pas toujours aussi rares que désirés, étaient contrôlés (utilisation de deux cartouches en série ou facteurs de correction appliqués)

Des manipulations ont été effectuées pour appréhender au mieux les blancs. Des cartouches ont été prélevées avant une série de cycles ou entre des cycles. Il a été mis en évidence de possibles accumulations de certains composés organiques volatils en particulier les cis-butène, pentane, pentène, isobutane, cyclohexène et diméthyl cyclohexane notamment pour

les carbotraps, rendant parfois difficile la soustraction de blancs. Rien de particulier n'est signalé pour les Tenax.

Les limites de détection ont été déterminées dans ces conditions et avoisinent les 5 à 25 ng par cartouche selon que l'on passe des composés de 2 à 15 carbones .

Composés	Limite de détection ng/ cartouche	Méthodes
Ethane à n-pentane	5 to 15	GC/FID
1-pentène to 1,4-dimethylcyclohexane cis	10	GC/FID
Aromatiques	3 to 12	GC/MS
Alcanes de C7 to C15	25	GC/MS

#### 4.4.3 Protocole entre l'INRETS et l'ULCO

Les analyses des COV n'ont été faites que sur 5 voitures diesel avec filtres à particules suivant 5 cycles de conduite (Tableau récapitulatif § 5.2). Autant de cartouches de type Carbotrap et Tenax (pour légers et lourds) que de cycles par véhicules étudiés ont donc été envoyées à l'INRETS quelques jours avant les tests sur banc. Il avait été décidé également que le cycle n°14 (Spécifique Autoroute) serait doublé afin de voir l'apport éventuel de polluants lors de la régénération du FAP.

Des cartouches supplémentaires ont été également envoyées afin d'effectuer des blancs du tunnel (fonctionnement du banc de test sans véhicule à l'intérieur du bâtiment) et des blancs avant et entre certains cycles (dès la première voiture étudiée). De plus, un essai de blanc de l'air de dilution (air extérieur) est réalisé à l'arrivée de chaque nouveau véhicule, soit au total un maximum de 8 cartouches par véhicule étudié.

Par ailleurs, d'après le listing précis des cycles étudiés et notamment de leur durée, nous estimons au mieux les débits de prélèvement que nous préconisons au plus près au regard de l'expérience commune précédente.

#### Bibliographie

- [1] FLANDRIN Y., VIDON R., TASSEL P., DECHAUX J.C., NOLLET V., CAZIER F., JOUMARD R. « *Mesure des émissions automobiles de composés organique volatils et de dérivés carbonylés* », rapport INRETS LTE 0210, juin 2002.
- [2] SHMITZ T., HASSEL D., WEBER F.J « *Determination of VOC component in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars* » Atmospheric Environment 34 , Issue 27, 2000 p 4639-4647

## 4.5 Prélèvement et analyse des aldéhydes et cétones au LC3 (USTL)

Par définition, ces composés organiques contiennent le groupement carbonyle -CO- au sein de leur molécule et regroupent ainsi les aldéhydes ( $\text{RHC=O}$ ) et les cétones ( $\text{RR'C=O}$ ). Ils forment l'une des principales sources photochimiques de radicaux libres dans l'atmosphère et font donc partie des composés organiques volatils (COV).

Les cétones ne se rencontrent pratiquement pas dans les effluents de combustion et donc cette espèce est peu présente dans les gaz d'échappement.

Par contre les aldéhydes, provenant de combustions incomplètes de composés carbonés, se retrouvent principalement dans les gaz d'échappements automobiles, mais on les trouve entre autres dans des effluents de centrales électriques ou également dans les fumées de cigarettes...

Le plus fréquent des aldéhydes dans l'air est le formaldéhyde ( $\text{HHC=O}$ ) qui se forme notamment dans l'atmosphère par réaction entre le radical hydroxyle et le méthane.

Certains de ces composés carbonylés sont réputés pour leur toxicité : effets odorants, irritants... De plus la forte réactivité de ces composés dans l'atmosphère peut générer d'autres espèces pouvant engendrer des troubles de la santé chez l'homme par leurs effets nocifs voire même cancérogènes.

La méthode de mesure de ces composés, employée lors de cette étude, a été mise au point lors de travaux précédemment menés (Flandrin, 2002).

### 4.5.1 Prélèvement et réaction chimique

Une des difficultés lors du dosage des composés carbonylés réside dans leur forte réactivité. Parmi les méthodes successives employées pour leur dosage, l'usage d'un agent les transformant rapidement en dérivés plus stables a été largement étudié (Degobert, 1992). Si les méthodes mettant en œuvre ce principe sont nombreuses, la plus retenue est la réaction avec la 2,4 dinitrophénylhydrazine (2,4 DNPH).

Le principe de cette réaction repose sur la dérivation des composés par la 2,4 dinitrophénylhydrazine en hydrazone par catalyse acide selon la réaction suivante :

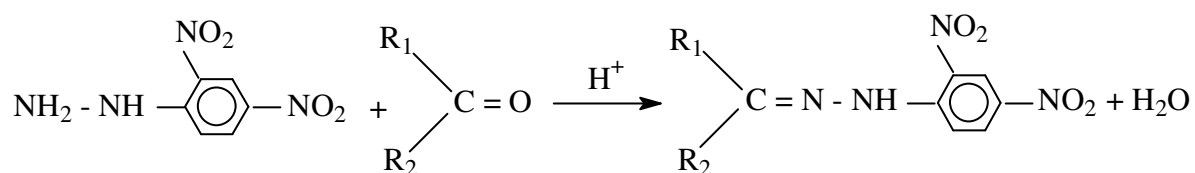


Figure 16 : Réaction entre la 2,4 DNPH et les composés carbonylés

Cette conversion chimique peut être réalisée par différents moyens : la méthode d'échantillonnage passif, la méthode de barbotage dans une solution, la méthode de prélèvement sur un support solide imprégné.

Lors de cette étude, des cartouches possédant une phase solide silice imprégnée de 2,4 DNPH de marque Supelco ont été utilisées pour le prélèvement des composés carbonylés. Ces

dernières présentaient de nombreuses commodités de manipulation (adaptation au circuit de prélèvement) et offraient des facilités de stockage et de conditionnement. Les caractéristiques de cette cartouche 2,4 DNPH utilisée lors de cette étude sont présentées Figure 17.

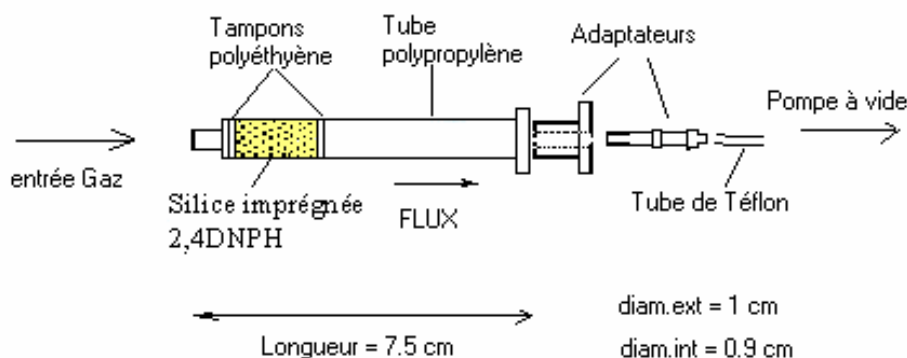


Figure 17 : Schéma de la cartouche 2,4 DNPH (modèle Supelco)

Les spécifications de cette cartouche sont les suivantes :

- La phase solide se compose de particules de silice dont la taille varie de 150 à 250  $\mu\text{m}$ , le poids total du lit est de 350 mg. La composition de la cartouche comprend 0,29 % de DNPH (soit environ 1 mg par cartouche), la capacité maximale d'absorption est de 75  $\mu\text{g}$  de formaldéhyde et les seuils inférieurs d'absorptions sont de 0,15  $\mu\text{g}$  de formaldéhyde, 0,15  $\mu\text{g}$  d'acétaldéhyde, et 0,50  $\mu\text{g}$  d'acétone. La conservation des cartouches se fait à l'abri de l'air et au réfrigérateur à 4°C.
- Le piégeage des composés carbonylés est donc effectué en sortie du CVS, après passage sur la cartouche et contrôle par débitmètres massiques. Cette dernière est ensuite éluée avec 2 ml d'acétonitrile. Le volume exact de l'éluat est déterminé par pesée puis il est ensuite analysé par chromatographie HPLC.

Les paramètres de prélèvement (volume et temps de prélèvement) sur les cartouches en fonction des cycles de conduite sont rassemblés Tableau 16. Ce tableau présente en outre l'évolution du volume de prélèvement sur les cartouches DNPH, qui a été divisé par 2 après la phase préliminaire d'essai.

#### 4.5.2 Analyse par HPLC

Les hydrazones dérivées des composés carbonylés obtenues après élution de la cartouche à l'acétonitrile sont ensuite séparées par chromatographie liquide sur une phase stationnaire, une colonne Alltima C18 50 (Alltech réf. 98095068) de longueur 250 mm et de diamètre intérieur 4,6 mm, et à l'aide d'une phase mobile polaire constituée de trois solvants : l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), l'acétonitrile (ACN) et le tétrahydrofurane (THF). L'appareil utilisé est un chromatographe de marque Spectra Physics P4000. Le gradient d'élution suit le protocole indiqué Tableau 17.

Le débit est de 1,2 l/mn, le volume injecté est de 20  $\mu\text{l}$ . La détection des produits est faite au moyen d'une lampe UV (Spectra Focus 3000) à la longueur d'onde de 365 nm (choix après un balayage de 240 à 380 nm).

Cycle	Inrets UFC15 froid	Inrets UFC15 chaud	VP faible mot. urbain	VP forte mot. urbain	VP faible mot. autoroute	VP forte mot. autoroute
Volume (l) moyen <sup>s</sup>	56,8 (2) 28,6 (28)	56,95 (2) 28,6 (28)	18,72 (2) 19,7 (28)	18,72 (2) 19,7 (28)	14,86 (2) 14,9 (28)	14,86 (2) 14,9 (28)
Débit de pompage (ml/mn)	1202,11 604,65	1205,29 604,44	1188,57 1253,33	1223,52 1290,19	1223,04 1224,69	1188,8 1190,4

<sup>s</sup> Volumes normaux à 1013 hPa et 273,2 K.

Rq Les valeurs entre parenthèse correspondent aux nombres de voitures étudiées suivant le volume donné

Tableau 16 : Volume de prélèvement sur cartouche 2,4 DNPH

Temps	H <sub>2</sub> O	ACN (Acétonitrile)	THF (Tétrahydrofurane)
0 mn	44%	35%	21%
17 mn	44%	35%	21%
19 mn	24%	55%	21%
20 mn	44%	35%	21%
25 mn	44%	35%	21%

Tableau 17 : Composition du gradient d'élution utilisé pour la HPLC

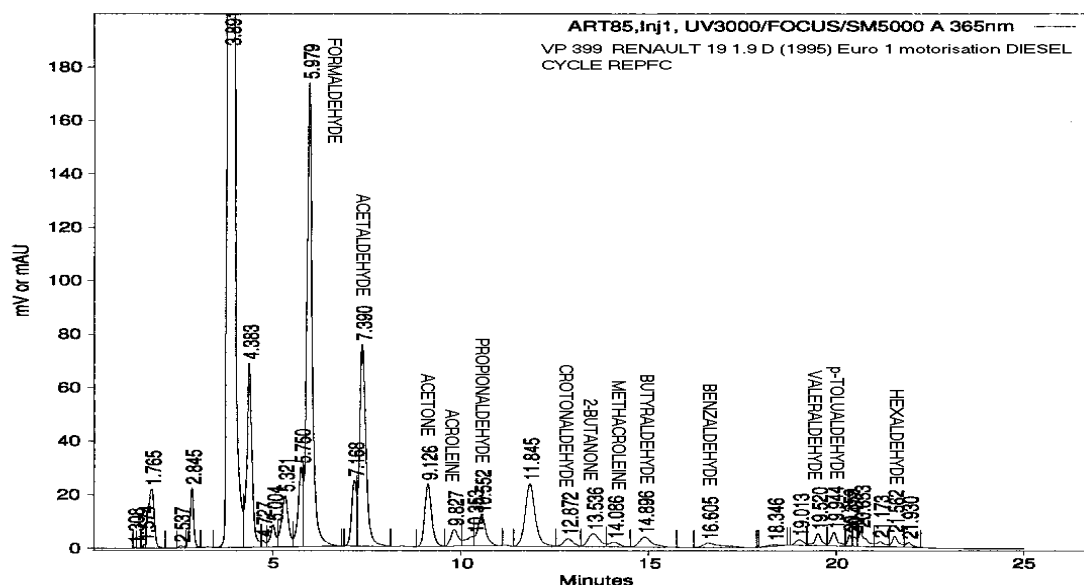


Figure 18 : Chromatogramme HPLC des composés carbonylés d'un échantillon issu d'un véhicule

## 5 Procédures

### 5.1 Échantillons de véhicules

5 voitures particulières diesel (Tableau 18), équipées de filtres à particules et certifiées ou équivalentes Euro 4, ont été testées. L'échantillon, du fait de la disponibilité que très récente de voitures FAP sur le marché français (à l'exception des PSA), ne pouvait être représentatif du parc de véhicules diesel actuel, mais illustre les différentes technologies de filtre existantes.

En définitive, la difficulté d'obtenir en 2005 ce type de modèles en location, n'a pas permis de respecter un certain équilibre des technologies représentées : 3 véhicules sont équipés du filtre avec additif au carburant, alors qu'un seul est équipé du filtre avec parois catalytiques. De même, un seul est équipé du système DPNR, mais cela était convenu, puisque n'étant disponible que sur les véhicules Toyota.

Les 5 véhicules ont été testés de manière identique, à l'exception du véhicule Toyota, pour lequel le constructeur nous a fourni le contrôleur externe qui permet de bloquer temporairement la régénération du filtre (cf. § sur la phase de régénération page 56). Le contrôleur a été utilisé sur le cycle autoroutier (VP faible/forte motorisation autoroute) qui était dédié plus particulièrement à l'analyse des effets de la régénération.

Marque	Peugeot ❶	Peugeot ❷	Toyota ❸	VW ❹	Renault ❺
Modèle	407 1.6 HDI	607 2.7 HDI V6	Avensis 2.2 D-cat	Passat 2.0 TDI	Laguna 1.9 DCI
Cylindrée	1560 cm <sup>3</sup>	2720 cm <sup>3</sup>	2231 cm <sup>3</sup>	1968 cm <sup>3</sup>	1870 cm <sup>3</sup>
Puissance	80 kW	150 kW	130 kW	103 kW	92 kW
Système de traitement	Cat. d'oxydation, FAP avec additif au carburant (cérium)	Cat. d'oxydation, FAP avec additif au carburant (cérium)	FAP et adsorbeur de NOx combinés (DPNR)	Cat. d'oxyd., FAP avec additif au carburant (fer)	Cat. d'oxydation, FAP catalysé (CSF)
Matériau	Si-SiC	Si-SiC	Corderite	Si-SiC	SiC
Km véhi.	6100 km	3300 km	4600 km	2000 km	2400 km

Tableau 18 : Caractéristiques des véhicules diesel FAP testés

### 5.2 Cycles de conduite

Les véhicules ont été testés sur le banc à rouleau de l'INRETS. Il s'agit d'un banc à génératrice de puissances nominale 93 kW et maximale 132 kW, de couples nominal 2114 Nm et maximal 3000 Nm, muni d'un rouleau de 1219 mm de diamètre. L'inertie du véhicule est simulée mécaniquement pour 540 kg par les systèmes en rotation et au delà par la génératrice électrique.

Le refroidissement du véhicule et tout particulièrement du moteur est assuré par une ventilation d'air ambiant asservie à la vitesse du véhicule jusqu'à 120 km/h, sur une section de 0,8 m<sup>2</sup> placée à l'avant de la calandre : le refroidissement est ainsi très proche du refroidissement sur route.

Chaque véhicule a suivi sur 2 cycles normalisés, 2 cycles représentatifs froids, 5 cycles représentatifs chauds, et un cycle de démarrage à chaud. Faute de temps, il n'a pas été possible de répéter les mesures pour chaque cycle (chaque cycle froid implique une journée supplémentaire à prévoir). Les cycles choisis sont :

Cycles normalisés :

- Le **FTP 75** : ce cycle étant largement utilisé par les autres laboratoires européens, constitue une base commune à toutes les données de surémission à froid.
- Le cycle **NEDC** (départ froid) permet de comparer les résultats obtenus avec des valeurs d'homologation d'une part et avec d'autre part avec de nombreuses études françaises.

Cycles réels :

- Les 2 cycles **Inrets courts** démarrés à froid et répétés 15 fois. Ils ont pour objectif de suivre l'évolution des émissions des polluants CO, CO<sub>2</sub>, HC, NO<sub>x</sub>, et masse de particules après départ à froid et d'en déduire une émission unitaire à chaud et une surémission absolue due au démarrage à froid.
- Le cycle **Inrets urbain fluide court chaud** : ce cycle a pour objectif d'évaluer l'émission unitaire à chaud et par suite la surémission à froid des polluants non réglementés HAP, spéciations de COV et métaux par comparaison avec le même cycle à froid, car ces polluants ne sont pas prélevés cycle court par cycle court mais sur l'ensemble des 15 cycles courts successifs.
- Les **5 cycles VP faible (ou forte) motorisation chauds**, mis au point dans le cadre de la précédente convention, sont utilisés pour avoir les émissions unitaires à chaud des polluants CO, CO<sub>2</sub>, HC, NO<sub>x</sub>. 2 de ces cycles (urbain et autoroutier, repris plus loin sous les appellations **Spécifique Urbain** et **Spécifique Autoroute**) sont en outre utilisés pour les prélèvements et analyse des polluants non réglementés HAP, spéciations de COV, tailles de particules et métaux.
- Les **3 cycles Artemis** (urbain, route, autoroute) qui servent maintenant de référence au niveau de la recherche européenne et qui avaient été suivis en parallèle aux autres cycles pour tous les véhicules testés dans le cadre de la convention n°99 66 014.

Les différents cycles sont listés dans le Tableau 19 (page 56) en rapport avec les polluants analysés et sont représentés graphiquement en annexe 1 page 98.

### 5.3 Polluants analysés

Pour chaque cycle et chaque véhicule les composants suivants seront analysés :

- CO, CO<sub>2</sub>, HC, NO<sub>x</sub> : en continu et par sac
- particules sur filtres

En outre sur un cycle froid (Inrets urbain fluide court) et trois cycles chauds (Inrets urbain fluide court, VP faible/forte motorisation urbain, VP faible/forte motorisation autoroute) on analyse les polluants non réglementés suivants, pour chaque véhicule :

- **HAP** : La méthode analytique retenue comporte un prélèvement sur des garnissages laine de téflon et résine Amberlite XAD2. Après extraction par le cyclohexane sous ultrasons et purification sur cartouches de silice, les 16 HAP sont analysés en Chromatographie Liquide Haute Performance. La répartition des HAP sous forme particulaire et gazeuse sera étudiée pour les 5 véhicules et pour les 4 cycles étudiés. Des blancs analytiques

(échantillonnage et analyse pour 2 prélèvements) seront effectués.

- *Spéciation des COV* : le prélèvement et le traitement de l'échantillon consiste en :
  - un piégeage des COV à l'échappement sur cartouches de type "carbotrap B, C et carbosieve III" pour le piégeage des hydrocarbures de C2 à C5, et sur cartouches "ténax" (polymère poreux) pour le piégeage des hydrocarbures de C6 à C12,
  - des analyses par désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse en ligne (séparation) suivi d'un détecteur "FID" pour les hydrocarbures de C2 à C6 et détecteur de masse pour les hydrocarbures de C6 à C12.
- Pour les *aldéhydes/cétones* sur cartouche de DNPH : la méthode d'échantillonnage utilisée permettra de mesurer les concentrations de 11 espèces.
- *Tailles des particules*, par impacteur basse pression à mesure électrique à 12 étages (ELPI), récemment acquis par l'INRETS.
- *Métaux* : La méthode PIXE utilisée, et détaillée plus loin, permet de doser une douzaine d'éléments (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Pb, Ce,...) avec une sensibilité de quelques ng d'éléments présents sur le support de collection. Les éléments tels que l'arsenic et le cadmium qui peuvent être intéressants au regard de la future directive européenne concernant les métaux dans l'environnement ne seront pas analysés : en effet les niveaux de concentration auxquels ils peuvent être éventuellement présents dans les sources possibles de particules (carburants, lubrifiants, pièces d'usure) sont extrêmement bas et en dessous des limites de détection de la méthode sur les prélèvements de poussières produites. En tout état de cause, le seuil de sensibilité analytique est suffisamment bas (quelques nanogrammes) pour que cette quantité non prise en compte soit considérée comme négligeable.

Pour évaluer l'effet de la régénération sur les polluants réglementés et non réglementés, le cycle 14 (autoroute) a été choisi pour être répété (1 cycle normal, 1 cycle avec régénération) :



Cycle	démarré	Polluants réglementés CO, CO <sub>2</sub> , HC, NOx, PM	Polluants non réglementés HAP, COV, aldéhydes, tailles part., métaux
FTP75	froid	1	
NEDC (UDC + EUDC)		2	
Inrets urbain fluide court x 15 (IUFC)		3	11
Inrets route court x 15		4	
Inrets urbain fluide court x 15 (IUFC)	chaud	5	12
VP faible/forte motorisation urbain dense		6	
VP faible/forte motorisation urbain fluide		7	
VP faible/forte motorisation urbain		15	13
VP faible/forte motorisation route		8	
VP faible/forte motorisation autoroute		9	14 x 2
démarrage à chaud.		10	
Artemis urbain		16	
Artemis route		17	
Artemis autoroute		18	

Tableau 19 : Cycles de conduite et types de polluants analysés

## 5.4 Phase de régénération du filtre à particules

Les filtres à particules équipant les véhicules légers diesel se colmatent inévitablement : une phase d'autonettoyage ou régénération du filtre a lieu périodiquement, au cours de laquelle des post-injections de carburant sont générées. Cette dernière phase pose un problème méthodologique car ces émissions sont supérieures à celles de la phase de filtration et son occurrence ne répond pas à une logique temporelle simple. En clair, il est difficile de détecter le déclenchement de la régénération et de la suivre correctement. Les responsables des mesures d'homologation des véhicules à l'UTAC ont mis au point un protocole pour la mesure spécifique des véhicules diesel avec FAP, et ceci en collaboration avec les constructeurs. Les véhicules certifiés à l'UTAC sont fournis par les constructeurs et testés selon des conditions bien précises sur le cycle NEDC :

- les véhicules sont amenés avec le filtre à particules encrassé, tout proche d'une nécessaire régénération.
- Un 1<sup>er</sup> cycle NEDC est effectué avec ce filtre, sans qu'il y ait risque de régénération intempestive au milieu d'un cycle, car le calculateur qui équipe spécialement le véhicule bloque toute régénération.
- Le calculateur standard est réinstallé pour le 2<sup>ème</sup> cycle et la régénération se produit logiquement, dès la 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> séquence urbaine du cycle NEDC, de sorte que toute la phase de régénération est bien prise en compte dans ce 2<sup>ème</sup> passage.
- Enfin, un 3<sup>ème</sup> cycle NEDC est effectué, avec filtre propre.

La moyenne des 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles est pris pour représenter les conditions de fonctionnement standard, entre un filtre proche du colmatage et un filtre propre. Le 2<sup>ème</sup> cycle englobe une

régénération et la pondération entre les résultats sur ce cycle de 11 km avec ceux de la configuration moyenne (300 à 1000 km sans régénération suivant le type de filtre et suivant les conditions d'utilisation du véhicule) donne les chiffres officiels d'émissions pour le véhicule. Le cycle avec régénération ne pèse donc que pour 1/100<sup>ème</sup> à 1/30<sup>ème</sup> par rapport au cycle moyen sans régénération. Pondérées ainsi sur le kilométrage total du véhicule, les surémissions éventuelles de la phase de régénération sont sans doute très faibles. Les coefficients de pondération sont fournis par le constructeur pour chaque modèle et sont de sa responsabilité.

L'étude bibliographique semble en effet indiquer que les surémissions dues à la phase de régénération sont faibles par rapport à l'ensemble des émissions.

Mais nous n'avons pas d'expérience concernant les polluants non réglementés, et il est intéressant d'évaluer les surémissions éventuelles de tous les polluants, durant cette phase de régénération. Seuls quelques cycles ont été identifiés avec des régénérations pour 2 véhicules dont la Toyota pour laquelle nous avons le contrôleur.

## 6 Résultats

On présente et analyse les émissions des 5 véhicules FAP selon les cycles, en comparant les véhicules entre eux et aux émissions des diesels non filtrés :

- pour les polluants réglementés (CO, HC, NO<sub>x</sub>, et particules en masse) + CO<sub>2</sub>,
- et pour les polluants non réglementés : métaux, HAP, COV dont aldéhydes et cétones,

Parallèlement quelques spectres représentatifs de la granulométrie des particules obtenus sur les cycles dédiés sont commentés. Ils n'ont été obtenus que sur les 5 diesels FAP.

Les polluants réglementés ont été mesurés sur les différents cycles de conduite normalisés ou non, et les non réglementés sur les cycles spécifiques dédiés (cycles Inrets IUFC froid et chaud, spécifique urbain, et spécifique autoroute).

L'influence du départ à froid sur les émissions est abordée au cours des analyses, de même que celle de régénérations, quand cela est possible.

Les caractéristiques des véhicules avec leur numéro de référence sont rappelées ci-dessous :

Marque	Peugeot ❶	Peugeot ❷	Toyota ❸	VW ❹	Renault ❺
Modèle	407 1.6 HDI	607 2.7 HDI V6	Avensis 2.2 D-cat	Passat 2.0 TDI	Laguna 1.9 DCI
Cylindrée	1560 cm <sup>3</sup>	2720 cm <sup>3</sup>	2231 cm <sup>3</sup>	1968 cm <sup>3</sup>	1870 cm <sup>3</sup>
Puissance	80 kW	150 kW	130 kW	103 kW	92 kW
Système de traitement	Cat. d'oxydation, FAP avec additif au carburant (cérium)	Cat. d'oxydation, FAP avec additif au carburant (cérium)	FAP et adsorbant de NO <sub>x</sub> combinés (DPNR)	Cat. d'oxyd., FAP avec additif au carburant (fer)	Cat. d'oxydation, FAP catalysé (CSF)
Matériau	Si-SiC	Si-SiC	Corderite	Si-SiC	SiC
Km véh.	6100 km	3300 km	4600 km	2000 km	2400 km

Tableau 20 : Caractéristiques des 5 véhicules diesel FAP testés

### 6.1 Polluants réglementés et CO<sub>2</sub>

#### 6.1.1 Cycle NEDC

On remarque que parmi les 5 diesels FAP testés sur le cycle d'homologation, tous ne sont pas en conformité avec les limites en NO<sub>x</sub> de la norme Euro 4 qu'ils sont sensés respecter (Figure 19). Cependant, aucune conclusion ne peut être tirée de données obtenues pour un véhicule et une mesure. Les véhicules 4 et 5 excèdent légèrement les 0,25 g/km autorisés, mais sont nettement inférieurs au niveau moyen des catégories Euro 2 et Euro 3 : la division d'un facteur 2 en moyenne par rapport aux véhicules Euro 3, conforme à l'évolution requise par les limites en NO<sub>x</sub> (limite à 0,50 g/km pour Euro 3), est donc bien atteinte. Les 5 valeurs présentent une certaine variabilité avec un minimum à 185 et un maxi à 344 mg/km, le coefficient de variabilité est de 29 %. On note par ailleurs que le système DPNR de la Toyota ne semble pas réduire mieux les émissions de NO<sub>x</sub> que ses concurrents, bien que très bien placé sur le cycle

NEDC. Cela est constaté sur les cycles réels également, mais restons prudents avec l'évaluation d'un seul véhicule de ce type.

D'une manière générale, cette réduction de 50 % des émissions de NOx pour les Diesel est tout aussi importante et attendue que celle des particules, et intervient, mis à part le cas de la Toyota, sans adjonction de nouveau dispositif autre que le filtre et son action catalytique (pas de SCR, DeNox,...). La présence du filtre à particule permet sans doute d'augmenter le taux d'EGR, ce qui pourrait produire plus de particules mais qui sont retenues par le filtre. PSA annonce que « le passage en taux variable du dispositif de recyclage des gaz d'échappement, permet de mieux maîtriser les émissions de NOx ». Ces progrès sur les NOx sont en tout cas récents car les premières Peugeot 607 équipées de FAP avaient des émissions de NOx voisines de 0,35 g/km en début de vie, puis entre 0,4 et 0,5 après 10 000 km (étude Ademe-IFP sur taxis 607) alors que notre 607 à motorisation plus puissante n'excède pas 0,2 g/km sur le cycle NEDC.

A l'inverse, les niveaux d'émission de **particules** des 5 véhicules FAP sont bien inférieurs à la limite Euro 4 (25 mg/km) et inférieurs également à la limite de 5 mg/km envisagée pour Euro 5. On note que les résultats paraissent à première vue assez homogènes d'un véhicule à l'autre dans cette classe de véhicule en regard des autres technologies, mais c'est un effet d'échelle. Comme prévu, ils sont nettement inférieurs à ceux des échantillons précédents de véhicules (sans FAP) : l'émission moyenne de particules est ici de 2,2 mg/km tandis que celui des véhicules Euro 3 était de 11,8 mg/km (2 véhicules seulement dans cette catégorie) et celui des véhicules Euro-2 était de 25,9 mg/km. L'effet carburant joue sans doute un rôle également, les véhicules FAP ayant été testés avec un carburant à 50 ppm de soufre seulement contre 250 ppm pour les véhicules précédents.

Il nous manque la donnée de la Peugeot 607, faute de résultats de pesée exploitables pour ce cycle. Le coefficient de variabilité pour les 4 valeurs de PM est donc élevé avec 45 %, les valeurs allant de 1,0 à 3,4 mg/km. La précision des pesées étant faible du fait des quantités réduites de particules recueillies, les comparaisons inter véhicules n'ont pas beaucoup de sens. Les ordres de grandeur sont un peu élevés par comparaison à l'étude EMPA (Figure 6 page 20) mais sont cohérents avec les valeurs relevées sur les cycles réels.

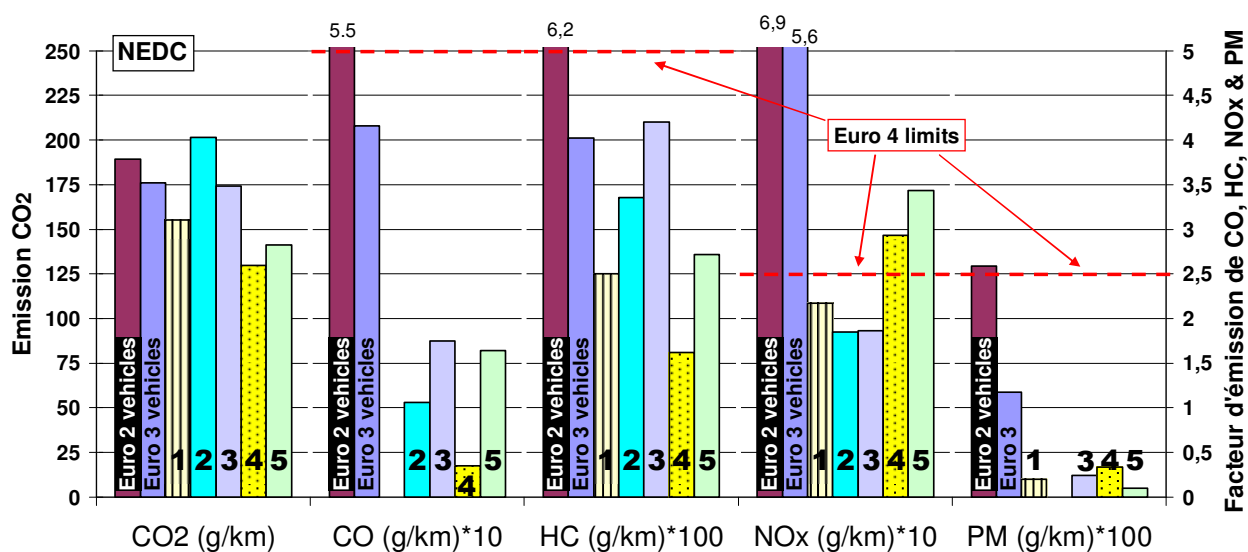


Figure 19 : Emissions de CO<sub>2</sub>, CO, HC, NOx et particules en g/km sur le cycle NEDC pour les 5 véhicules diesel FAP (Euro-4 équiv.) et les moyennes des Euro 2 et 3.

Les valeurs de **HC** à l'émission des véhicules FAP affichent une variabilité marquée de 33 % mais restent en deçà d'une limite théorique de 50 mg/km (différence entre les limites des HC+NOx à 300 mg/km et NOx à 250 mg/km). Ces émissions faibles sont encore légèrement réduites par rapport aux véhicules Euro 3, le kilométrage très faible des véhicules Euro 4 ne devant pas biaiser la comparaison, les 2 véhicules Euro 3 testés étaient eux-mêmes assez récents (14 000 km en moyenne).

Les émissions de **CO** des véhicules FAP, naturellement faibles sur les Diesel, sont nettement réduites par rapport aux véhicules Euro 3 et Euro 2 : elles s'établissent à 0,12 g/km en moyenne contre 0,42 g/km pour les Euro 2, et donc bien en dessous de la limite à 0,50 fixée pour Euro 4. Ces émissions pourraient augmenter avec le kilométrage mais la dégradation n'était pas systématique sur les taxis 607 testés dans l'étude Ademe-IFP (2 véhicules sur 5 ont vu leurs émissions de CO augmenter alors que les autres étaient stables ou baissaient). Les revêtements catalytiques des filtres à particules contribueraient-ils à une oxydation encore plus poussée du CO ?

Les émissions de **CO<sub>2</sub>** des véhicules 4 et 5 sont remarquablement basses, relativement à la puissance élevée des moteurs: elles sont de 130 et 141 g/km respectivement. De même, malgré les 202 g/km de CO<sub>2</sub> du moteur de 2.7cc V6, l'émission moyenne des Euro 4 est de 160 g/km, soit une meilleure performance que les Euro 2 et Euro 3, qui affichaient en moyenne 189 et 176 g/km respectivement. Ces résultats sont d'autant plus spectaculaires qu'ils sont obtenus avec une puissance moyenne de 111 kW pour les 5 véhicules Euro 4, largement supérieure à celle des Euro 2 et Euro 3 avec 67 et 70 kilowatts respectivement. Le gain de CO<sub>2</sub> est de 9 % sur le cycle NEDC par rapport aux véhicules Euro 3.

Une réduction moyenne de 8 % est également observée sur l'ensemble des 8 cycles réels dont les résultats sont présentés ci-après. Cette réduction globale de CO<sub>2</sub> (et des consommations) obtenue avec des véhicules plus puissants indique clairement que les constructeurs sont parvenus à abaisser concurremment les 4 polluants réglementés et la consommation de carburant.

Globalement sur l'ensemble des émissions réunies sur la Figure 19, on note que la VW Passat affiche conjointement les plus faibles émissions de CO<sub>2</sub>, CO et HC, et à l'inverse parmi les plus fortes valeurs de NOx et particules. Bien qu'ayant le même type de FAP que les 2 véhicules PSA (filtre catalytique et additif au carburant), on réalise que les systèmes de gestion du moteur et le choix de leurs réglages (pression d'injection, lois d'injection, etc..) jouent encore un rôle important au niveau des émissions.

### **6.1.2 Cycles FTP**

#### **Comparaisons entre normes Euro**

On présente les mesures issues des 2 parties du cycle FTP sous forme d'émissions moyennes des différents véhicules pour chaque norme de certification pour avoir ainsi une vision globale de l'impact de la technologie. Seuls les CO<sub>2</sub>, NOx et les particules sont présentés sur les graphes suivants. La 1<sup>ère</sup> partie du cycle FTP est répétée avec le moteur chaud pour évaluer les surémissions éventuelles dues au démarrage à froid. Le cycle NEDC figure également comme élément de comparaison et ce sont donc les résultats de 4 cycles différents qui sont présentés (Figure 20)

L'évolution des émissions d'une norme Euro à l'autre est cohérente quelque soit la partie du cycle FTP considérée: les baisses d'émission sont systématiques depuis Euro 2 et l'ampleur

des réduction entre Euro 3 et Euro 4 est confirmée: division par 2 pour les NOx (réduction de 46 % exactement en moyenne des 3 versions du cycle FTP) et plus encore pour les particules.

Les émissions de particules en masse des véhicules avec FAP sont très basses sur les 2 parties du cycles FTP, de l'ordre de 1 à 2 mg/km selon le tronçon, sauf pour ce qui concerne 2 valeurs (2 véhicules différents sur 2 cycles différents). Ces 2 valeurs, 38 et 20 mg/km, ont été volontairement retirées du calcul de la moyenne sur la Figure 20 car elles se démarquent très nettement et donnent une vision d'ensemble biaisée. En effet, il s'agit soit d'erreurs de mesure, soit de régénération automatique du FAP qui représente une condition d'essai différente de ce que les autres véhicules ont apparemment connu. Les cas avérés de régénération sur la Toyota DPNR ont provoqué des émissions de l'ordre de 10 mg/km au maximum sur le cycle spécifique urbain, avec une distance parcourue légèrement inférieure (4,7 km au lieu de 5,6 ou 6 sur les tronçons 1 ou 2 du FTP72). Les émissions moyennes de particules des véhicules Euro 4 s'établiraient à 9,0 mg/km sur le FTP72-1 froid (au lieu de 1,8) et 5,5 mg/km sur le FTP72-2 chaud (au lieu de 1,9) en intégrant ces 2 valeurs atypiques.

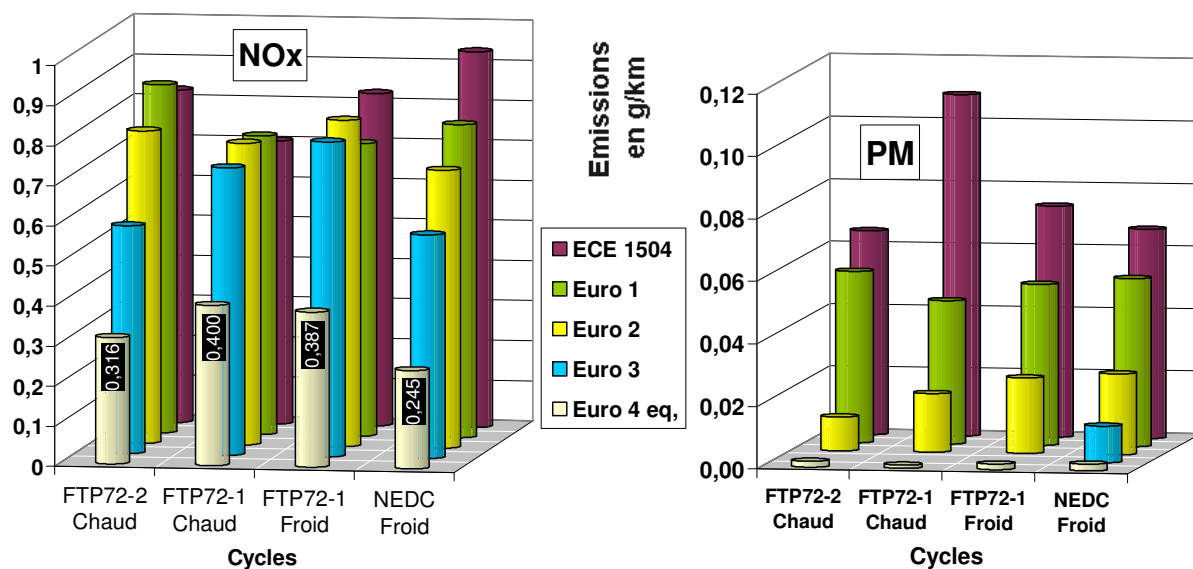


Figure 20: Emissions moyennes de NOx et particules en g/km sur les cycles FTP (et NEDC pour comparaison), issues des 5 véhicules FAP (Euro4 eq.) et des 10 autres diesel selon le standard d'homologation.

Nous n'avons pas de mesures de particules pour les 2 véhicules Euro 3, la comparaison est donc faite avec les niveaux obtenus sur les Euro 2 (7 à 4 valeurs par cycle). Les réductions opérées alors par les Euro 4 FAP en masse de particules sont très importantes, allant de -93 % sur la partie urbaine (FTP72-1), démarrage chaud ou froid, à -83 % sur la partie routière (FTP72-2). La réduction équivalente pour le cycle NEDC s'établit à -91 % et à -81 % en considérant les véhicules Euro 3 au lieu des Euro 2 dans la comparaison.

Les réductions d'émission de CO<sub>2</sub> ou de consommation sont d'un autre ordre de grandeur bien sûr, mais restent significatives et tout aussi spectaculaires (Figure 21), étant donné les puissances nettement supérieures des véhicules Euro 4, comme indiqué plus haut. On retrouve sur la partie urbaine à chaud (FTP72-1) les 9 % de réduction relevés sur le cycle NEDC, -7% sur la partie routière (FTP72-2) et -4 % sur la partie urbaine, démarrage froid.

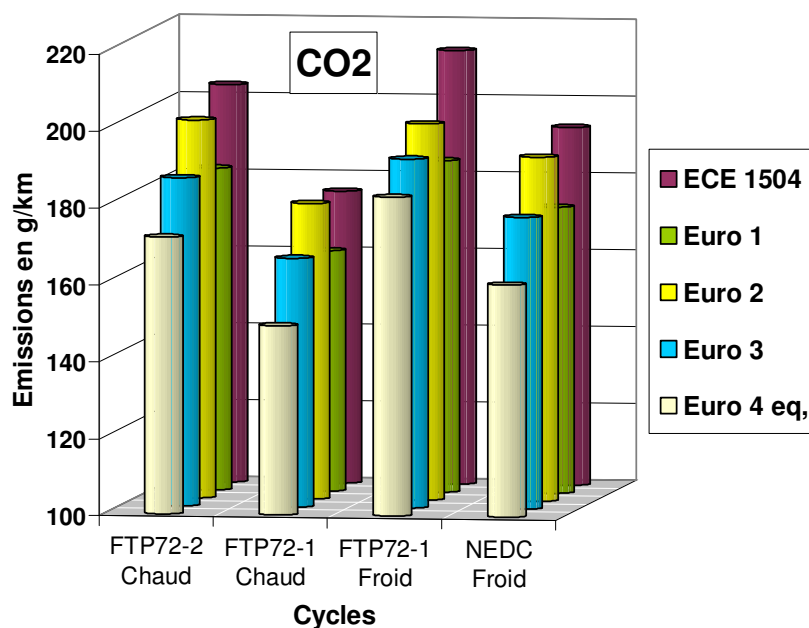


Figure 21: Emissions moyennes de CO<sub>2</sub> en g/km sur les cycles FTP (et NEDC pour comparaison), issues des 5 véhicules FAP (Euro4 eq.) et des 10 autres diesel selon le standard d'homologation.

### Surémissions à froid

Le démarrage moteur froid sur la partie urbaine du cycle FTP réduit légèrement les émissions de NO<sub>x</sub>, du fait de températures moins élevées au départ qui ne favorisent pas la production de NO<sub>x</sub>.

En revanche, les émissions de particules augmentent de 70 % avec le départ moteur froid sur cette 1<sup>ère</sup> partie du cycle FTP, mais cette variation ne doit pas faire oublier les niveaux absolus atteints, de l'ordre de 1,8 mg/km à froid, nettement plus faibles que les niveaux des véhicules sans FAP, moteur froid ou chaud. Par ailleurs cette moyenne de 70 % cache des variations très différentes entre les véhicules, mais ces comparaisons sur 2 valeurs (pour chaque véhicule) sont encore plus délicates du fait des erreurs de mesure importantes que l'on soupçonne sur les particules en masse pour quelques cas.

Les plus fortes surémissions à froid semblent concerner le CO avec un facteur multiplicateur de 34 entre les niveaux à chaud (0,008 g/km) et les niveaux à froid (0,264 g/km); mais la comparaison est peu solide car elles reposent sur très peu de valeurs (2 mesures validées sur la partie chaude seulement).

Concernant les HC sur la partie urbaine du cycle FTP, les surémissions sont importantes avec une multiplication par 4 en moyenne (de 8 à 33 mg/km), avec des résultats très différents d'un véhicule à l'autre : cela va d'un facteur 2 à un facteur 20.

Enfin les émissions de CO<sub>2</sub> sont plus fortes avec le démarrage à froid, l'écart semblant plus marqué avec les véhicules Euro 4 que pour les précédentes catégories. Il s'établit en moyenne à 23 % en intégrant la variation de la VW Passat qui enregistre 200 g CO<sub>2</sub>/km sur le cycle froid soit une augmentation de 63 % (contre 130 g/km sur le NEDC). La surémission moyenne de CO<sub>2</sub> ou surconsommation reste à 14 % pour les 4 autres véhicules Euro 4, alors qu'elle était de 12 % pour 8 véhicules Euro 2 en moyenne et de 16 % pour les 2 véhicules Euro 3.

### 6.1.3 Cycles réels

L'efficacité de réduction des particules avec les FAP est également démontrée sur les cycles représentatifs de la circulation réelle. Le tableau suivant donne les facteurs d'émissions de particules, hors régénérations, pour les véhicules Euro 4, comparés à ceux des véhicules Euro 3 et Euro 2. Les régénérations provoquées (Spec. Autoroute) ou fortuites sur la Toyota DPNR donnent des niveaux d'émissions qui restent inférieurs aux niveaux Euro 3 (Tableau 21). Il resterait à déterminer la fréquence de ces régénérations lors d'un long trajet autoroutier par exemple, pour évaluer le réel impact sur les émissions moyennes de particules.

Particules (mg/km)	Artemis Urbain	Artemis Route	Artemis Autoroute	IUFC froid	IUFC chaud	Spec. Urbain	Spec. Autor.
Euro 2	34,8	24,2	37,2	29,1	23,0	33,5	33,0
Euro 3	15,5	-	-	11,9	15,8	14,3	61,1
Euro 4 FAP (sans régénér.)	3,6	1,3	1,0	1,3	2,1	4,6	1,6
Réduction Euro 3/ Euro 4	77,0 %	-	-	88,6 %	86,4 %	68,2 %	97,5 %
Régénérations Toyota DPNR	-	-	8,8 fortuite	-	-	9,8 fortuite	6,9 forcée

Tableau 21 : Facteurs d'émissions de particules (en mg/km) sur les cycles réalistes choisis pour les 3 catégories de véhicules les plus récentes et réductions Euro3/ Euro 4

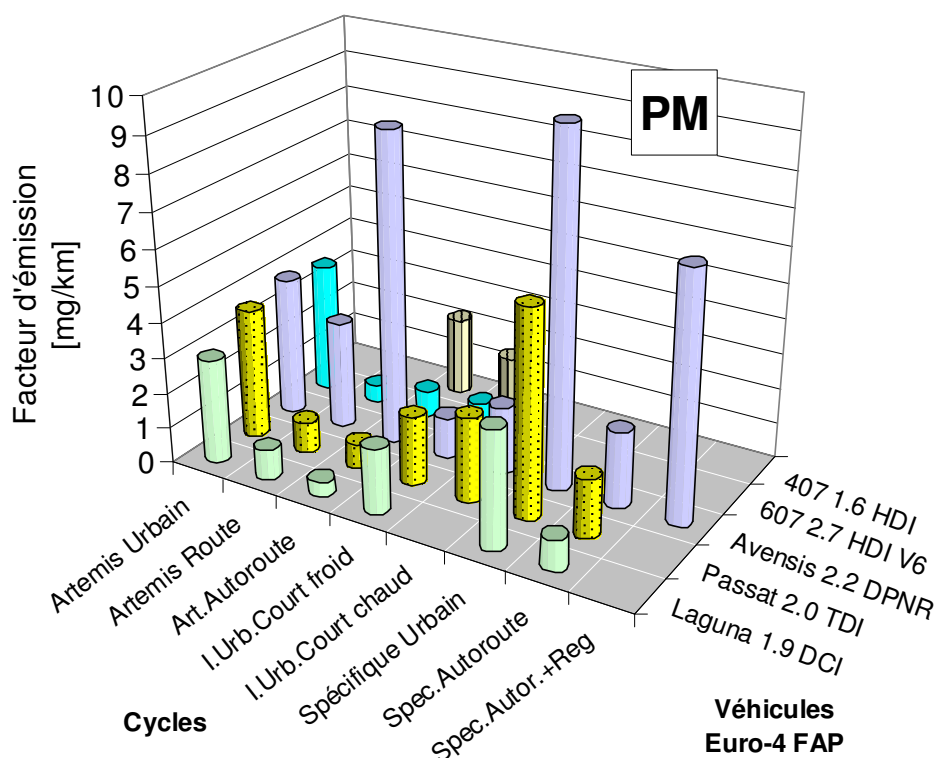


Figure 22: Emissions de particules en mg/km pour les 5 véhicules diesel FAP (Euro4 eq.) testés sur plusieurs cycles réels (cycles Artemis et spécifiques Inrets)



Les niveaux ne sont guère plus élevés en moyenne que sur le cycle NEDC, les FAP étant relativement moins efficaces en condition urbaine seulement, c'est-à-dire en présence de nombreux régimes transitoires. Ainsi, l'émission spécifique sur le cycle Artemis Urbain avoisine les 4 mg/km pour 4 véhicules Euro 4 (écart-type de 0,4 mg/km), mais reste souvent proche de 1 mg/km sur les autres parties du cycle Artemis (Figure 22). En moyenne pondérée du kilométrage, l'émission globale de particules sur les cycles Artemis vaut 1,4 mg/km pour les véhicules Euro 4 et 6 mg/km pour la Toyota DPNR qui connaît une régénération fortuite sur la partie autoroutière. Il faut rappeler que les cycles autoroutier et routier ("Rural" en anglais) sont prépondérants dans le calcul global avec des distances respectives de 24,4 et 14,5 km contre 4,3 km pour la partie urbaine du cycle Artemis.

La réduction moyenne de NOx, des véhicules Euro 3 aux Euro 4 testés, suit l'évolution de NOx exigée par les limites d'homologation si l'on s'en tient aux cycles routiers et autoroutiers. La moyenne pondérée du kilométrage des 3 parties du cycle Artemis se monte ainsi à 0,56 g/km pour les Euro 4 contre 1,23 g/km pour les Euro 3 et 1,02 g/km pour les Euro 2, grâce aux bonnes réductions sur les parties autoroutière et routière (Tableau 22). La réduction des émissions d'oxydes d'azote est donc particulièrement efficace sur les cycles autoroutiers, relativement chargés en terme de couple, mais sans régimes transitoires. Elle est plus limitée sur les cycles urbains avec une réduction de 13 à 36 % suivant les configurations (25,6 % en moyenne).

L'efficacité du système DPNR est démontrée sur les cycles d'usage réel d'une manière générale, les valeurs de la Toyota étant inférieures ou égales à la moyenne des autres véhicules FAP sur la totalité des cycles. L'égalité se trouve sur les cycles urbains et sur le cycle Spécifique Autoroutier où la régénération était forcée. Le gain calculé sur le cycle global Artemis est de 10 % et même de 17 % sur le cycle IUFC chaud. Les gains de NOx sur le cycle FTP s'établissent même à 38 %, l'émission spécifique passant de 0,42 à 0,26 g/km sur la 1<sup>ère</sup> partie froide et de 0,34 à 0,21 g/km sur la 2<sup>nde</sup> partie plus rapide entre les 4 véhicules FAP en moyenne et la Toyota DPNR. L'analyse véhicule par véhicule montre tout de même que certains modèles font aussi bien ou mieux sur plusieurs cycles.

NOx (g/km)	Artemis Urbain	Artemis Route	Artemis Autoroute	IUFC froid	IUFC chaud	Spec. Urbain	Spec. Autoroute
Euro 2	1,21	0,77	1,23	1,12	1,16	1,12	1,30
Euro 3	1,22	0,76	1,51	1,18	1,16	1,00	1,49
Euro 4 FAP (4 véhicules)	0,78	0,42	0,60	0,77	1,00	0,82	0,72
Réduction Euro 3/ Euro 4	36,1%	44,0%	60,1%	35,1%	13,5%	17,8%	51,2%
Toyota DPNR	0,76	0,36		0,67	0,84		0,59
Toyota DPNR Régénérations			0,54 fortuite			0,84 fortuite	0,75 forcée

Tableau 22 : Facteurs d'émissions de NOx (en g/km) sur les cycles réalistes choisis pour les 3 catégories de véhicules les plus récentes, avec en particulier la Toyota DPNR et réductions Euro3 / Euro 4

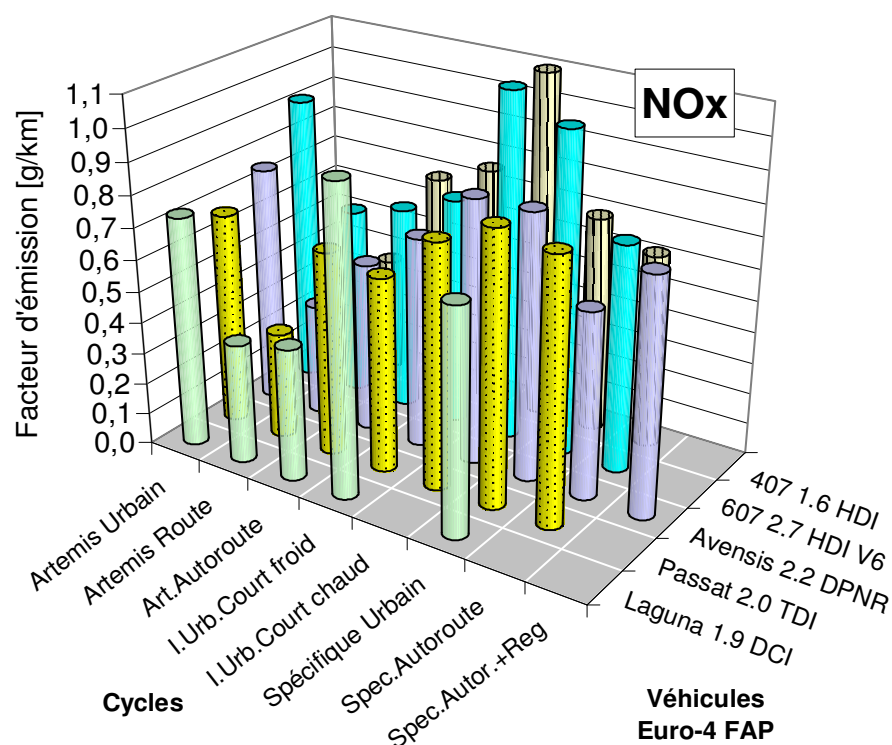


Figure 23: Emissions de NOx en g/km pour les 5 véhicules diesel FAP (Euro4 eq.) testés sur plusieurs cycles réels (cycles Artemis et spécifiques Inrets).

Les émissions de CO<sub>2</sub> des 5 véhicules Euro 4 sont fortement variables du fait de leur puissances moteur ou cylindrées très différentes, mais également du fait de stratégies d'injection du carburant sans doute différentes également. On sait en particulier que le véhicule DPNR fait appel à de fréquentes post-injections dans sa gestion de l'oxydation et élimination des particules (Figure 24).

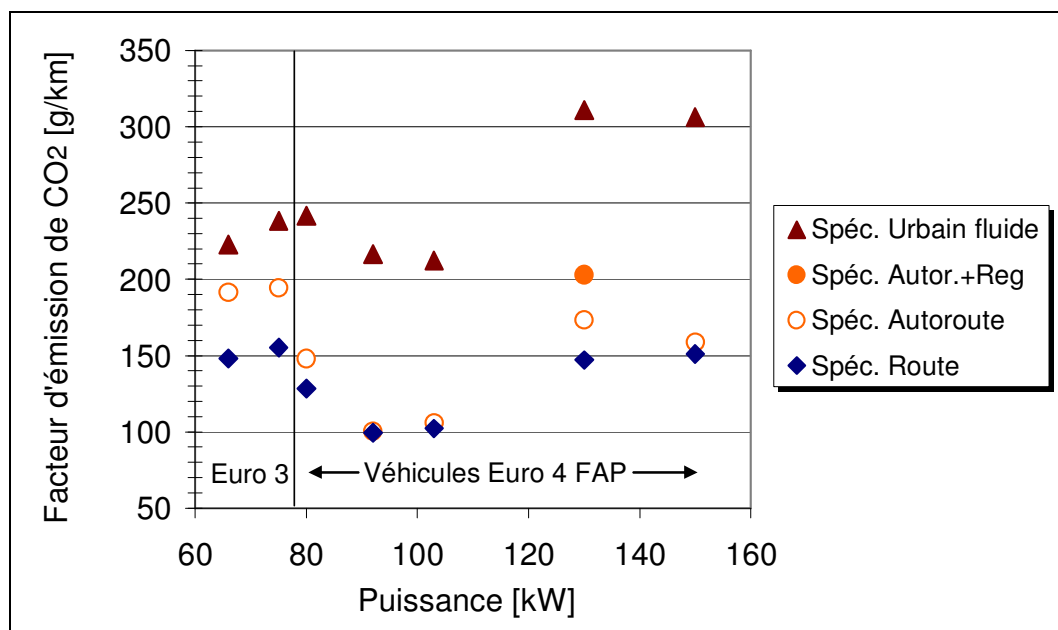


Figure 24 : Facteurs d'émissions de CO<sub>2</sub> (en g/km) pour les 5 véhicules diesel FAP et les 2 diesel Euro 3 en fonction de leur puissance moteur sur les cycles réels Inrets

On note sur le graphe précédent que le véhicule à 80 kW (Peugeot 407) devrait logiquement obtenir de meilleures performances énergétiques sur le cycle urbain. De même, le véhicule de 130 kW (Toyota DPNR) émet plus fortement sur autoroute même sans régénération du filtre que celui de 150 kW. Dans l'ensemble, les véhicules Euro 4 sont très économes sur route et autoroute – tout particulièrement les véhicules de 92 et 103 kW – apportant des gains de CO<sub>2</sub> de 12 et 28 % respectivement par rapport aux Euro 3, malgré leur puissance d'ensemble supérieure. On remarque les excellents résultats des 2 véhicules d'environ 100 kW qui obtiennent 100 gCO<sub>2</sub>/km sur les cycles représentatifs routier et autoroutier, l'écart étant spectaculaire par rapport aux Euro 3 qui émettaient près de 200 gCO<sub>2</sub>/km sur le cycle autoroutier avec une puissance moteur de 75 kW ou moins.

De manière générale et du fait de leurs fortes cylindrées, les 5 véhicules Euro 4 testés révèlent globalement leur performance énergétique médiocre en condition urbaine de circulation. Les véhicules Euro 4 sont comparés globalement aux précédents standards d'homologation sur le graphe ci-dessous (Figure 25).

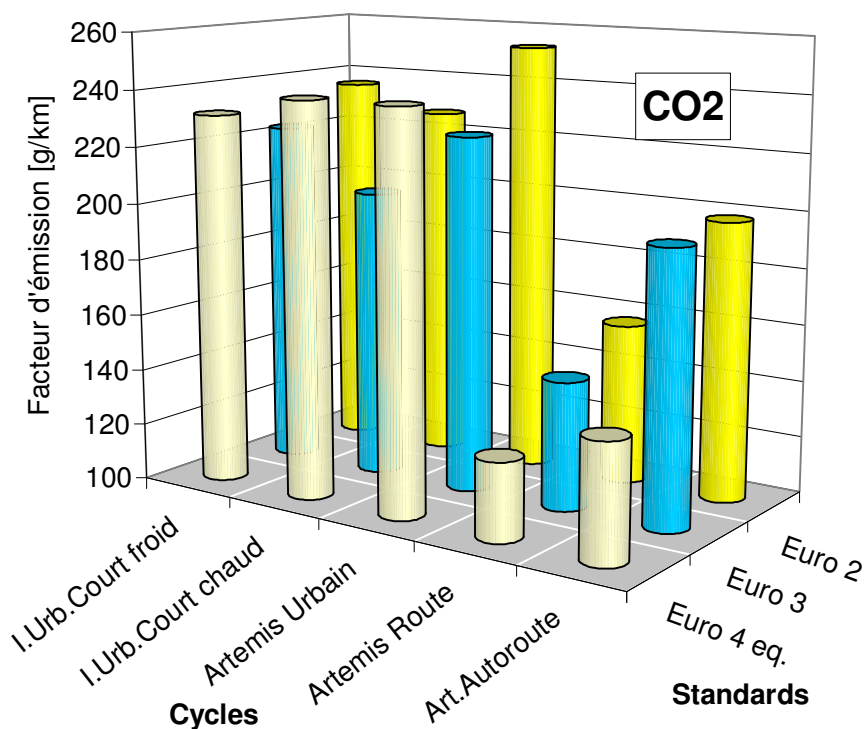


Figure 25: Emissions moyennes de CO<sub>2</sub> en g/km sur les cycles Inrets Urbain Court et Artemis, pour les 5 véhicules FAP (Euro4 eq.) et les standards Euro 2 & Euro 3

## 6.2 Granulométrie des particules

Les distributions en nombre par taille de particules ont été analysées pour les 5 cycles de conduite dédiés à l'étude des polluants non réglementés et qui sont de type urbain ou autoroutier. Le nombre de particules est donné pour chaque étage de l'impacteur (ELPI), qui en comporte 9, classant les particules par diamètre moyen entre 7 nm et 1021 nm ( $10^{-9}$ m).

Les nombres de particules émises au km obtenus dans cette étude sont en bon accord avec les mesures rapportées par Mohr et al (2006)<sup>8</sup> obtenues avec un CPC (compteur de particules à condensation). Par ailleurs la distribution des particules ultra fines (< 100 nm) émises par kilomètre est relativement plate entre  $10^{10}$  et  $10^{12}$  particules/km.

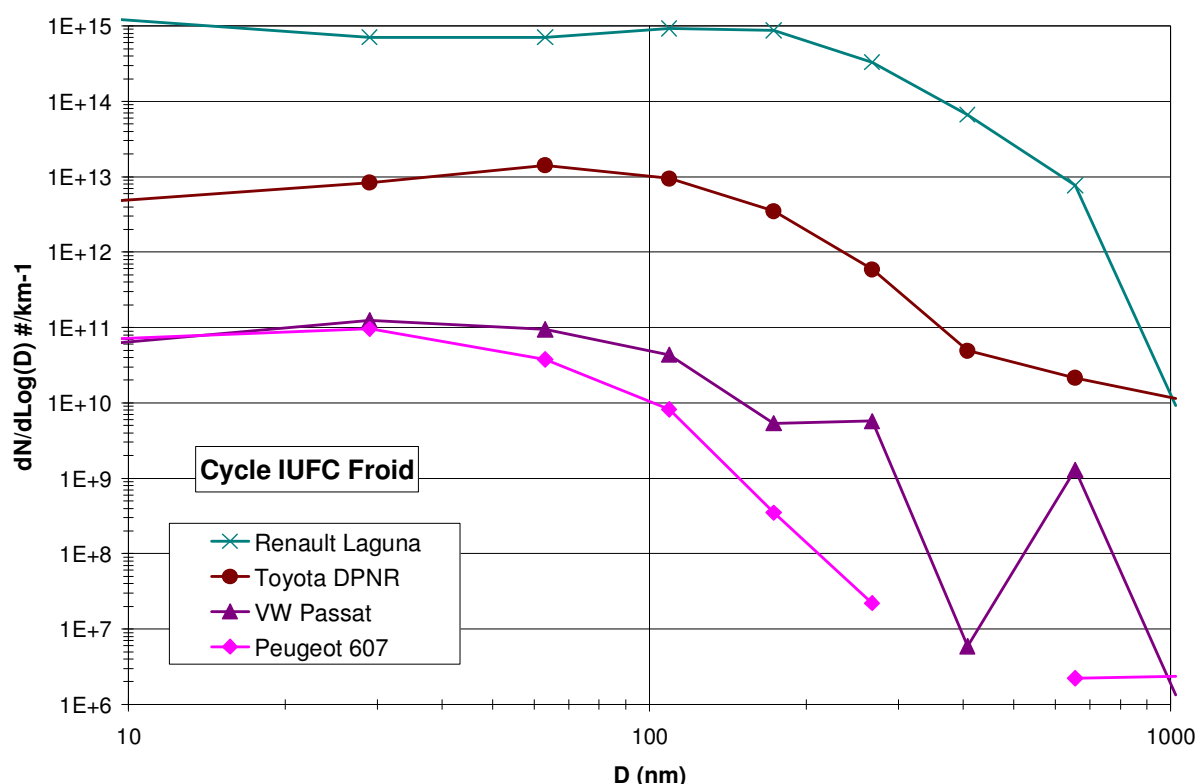


Figure 26: Nombre de particules au km pour 4 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique IUFC 15 froid selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1  $\mu$ m).

Sur le cycle urbain court répété 15 fois avec le démarrage à froid (pas de valeurs pour la Peugeot 407), on note que les 2 véhicules ayant le même type de filtre (carburant additivé) obtiennent les émissions les plus faibles et relativement proches, alors que les autres modèles ont des concentrations 100 fois et 10000 fois plus élevées respectivement. Par comparaison avec les autres cycles, il semble que les fortes valeurs obtenues par la Renault Laguna sur ce cycle soient dues à une régénération spontanée du filtre. La Peugeot 607 obtient des valeurs particulièrement basses avec ce démarrage moteur froid, qu'elle ne retrouve pas sur le même cycle moteur chaud (figure suivante).

<sup>8</sup> Mohr M., AM. Forss, U. Lehmann (2006): Particle emissions from diesel passenger cars equipped with a particle trap in comparison to other technologies. In Environ. Sci. Technol., vol 40, p 2375-2383

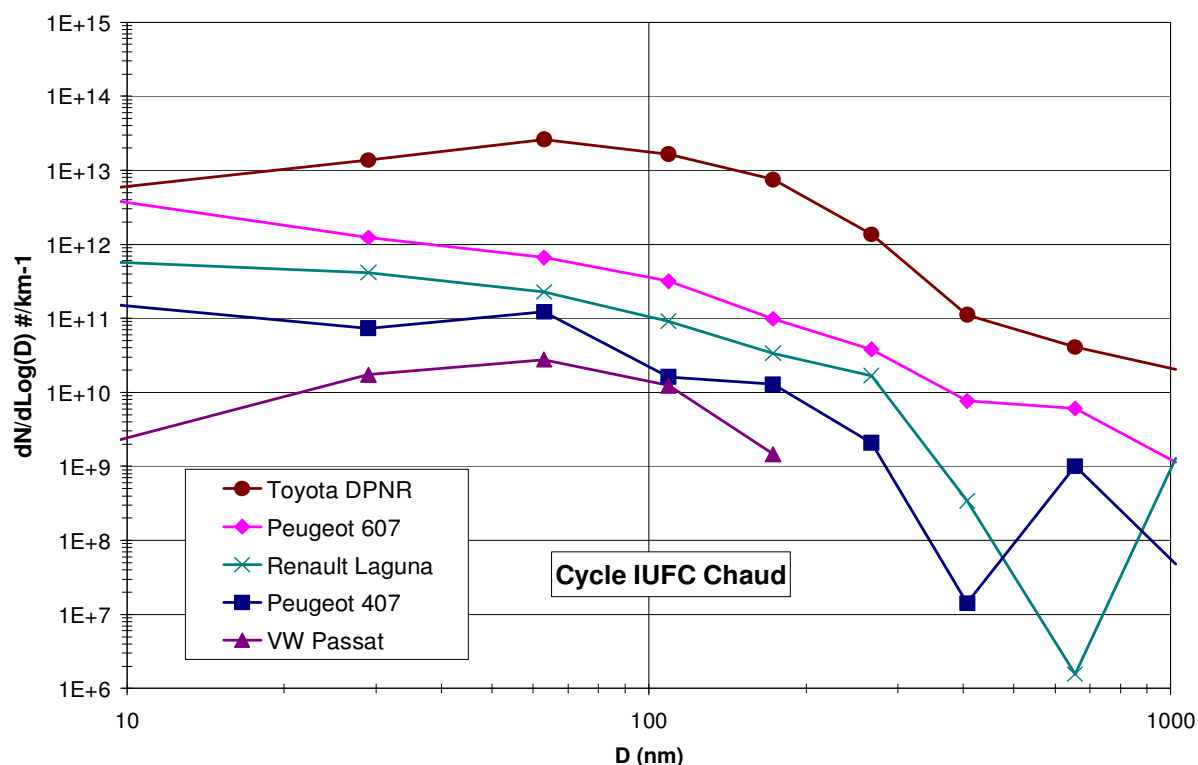


Figure 27: Nombre de particules au km pour les 5 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique IUFC 15 chaud selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1 µm)

Les données de l'ELPI sur ce cycle changent le classement des véhicules, la Renault Laguna revenant à des niveaux plus faibles, la Toyota restant en revanche vers le niveau 10<sup>13</sup> pour les particules ultrafines.

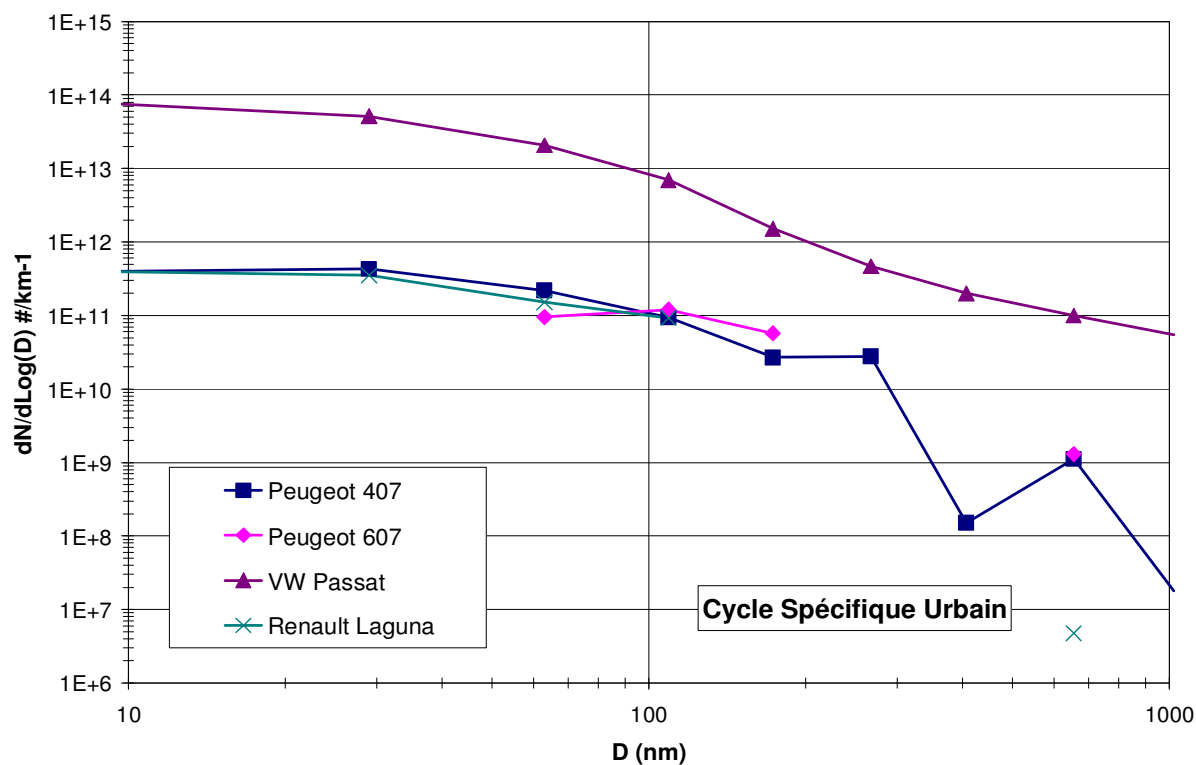


Figure 28: Nombre de particules au km pour 4 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique urbain chaud selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1 µm).

Le spectre pour le cycle spécifique urbain est intéressant car le véhicule VW Passat qui connaît des niveaux assez stables sur les autres cycles (entre  $10^{10}$  et  $10^{11}$  part./km) montre là semble-t-il les conséquences d'une régénération : les concentrations des particules ultrafines ( $<100$  nm) est en augmentation sensible, atteignant  $10^{14}$  pour les plus petites. Par ailleurs, les niveaux des ultrafines sont toujours supérieurs à  $10^{11}$  part./km pour tous les véhicules, contrairement aux autres cycles.

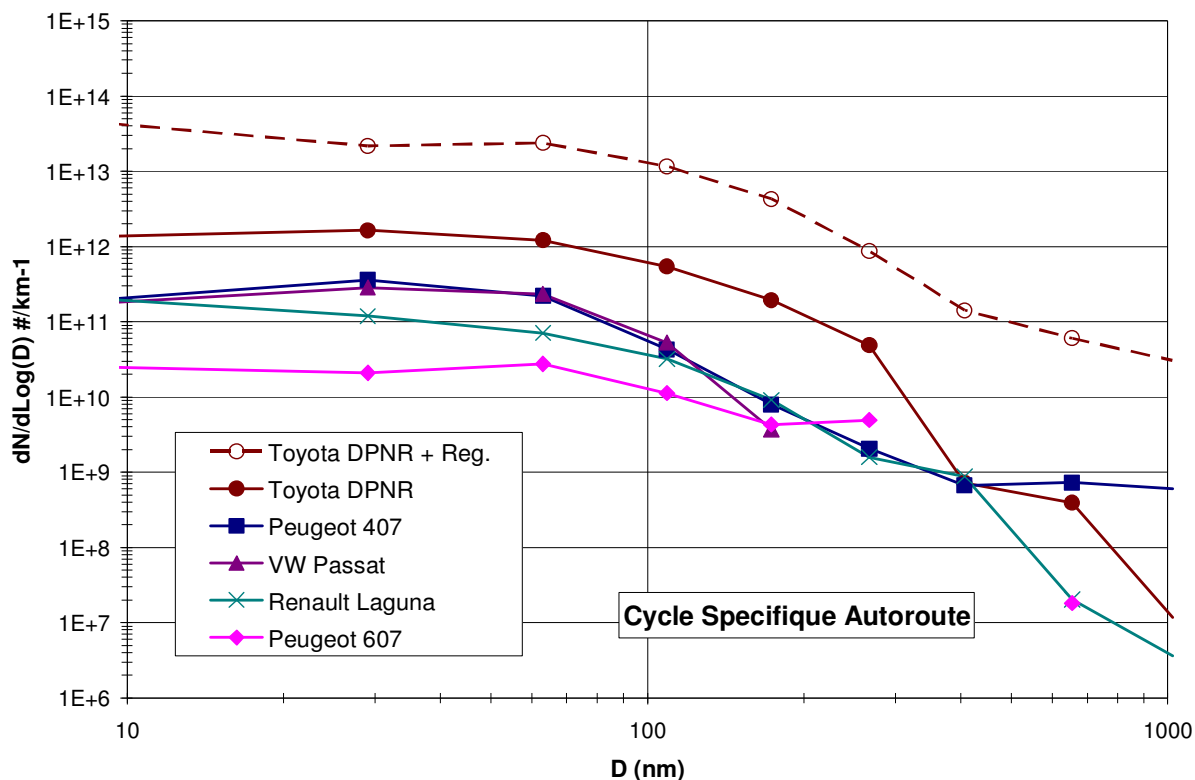


Figure 29: Nombre de particules au km pour les 5 véhicules diesel FAP sur le cycle spécifique autoroutier selon les tailles (diamètre moyen de 10 nm à 1  $\mu$ m). Mesure avec et sans régénération forcée pour la Toyota DPNR. .

Le cycle Inrets spécifique autoroutier a été répété avec le modèle Toyota DPNR, le seul véhicule dont on pouvait bloquer la régénération du filtre et donc maîtriser l'apparition du phénomène. Les mesures avec l'ELPI montrent un écart presque constant entre les 2 configurations, la multiplication par un facteur un peu supérieur à 10 positionnant le véhicule à des niveaux bien supérieurs aux autres.

En conclusion, on note que le type de cycle, urbain ou autoroutier, n'influence pas de manière significative la forme de la distribution ou les nombres absolus. En revanche, la régénération a un effet évident sur la concentration de particules qui peut atteindre alors près de  $10^{15}$  particules par kilomètre au lieu de  $10^{12}$  pour les ultra fines, soit une multiplication par un facteur 10 à 1000 suivant les cas, et cela est vrai quelque soit le type de filtre, système DPNR (Toyota), filtre à revêtement catalytique (Renault) ou additif au carburant (VW). On note par ailleurs que le filtre de type DPNR retient moins bien les particules que les autres modèles, et ce sur l'ensemble du spectre de taille.

### 6.3 Emissions de métaux

Les éléments métalliques tels que chrome (Cr), cuivre (Cu) et zinc (Zn) sont présents dans les carburants, naturellement ou sous forme d'additifs (anti-oxydants, détergents...). Les teneurs en cadmium, chrome et nickel sont négligeables. Il est surprenant de constater que l'élément métallique le plus représenté dans le gazole est le plomb, mais en concentration bien plus faible que dans l'ancienne essence plombée (190 µg/g).

Source	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Gazole	0,0001	0,006	0,07	0,005	1,1	0,23

*Extrait de la thèse de C. Pagotto*<sup>8</sup>

Tableau 23 : Estimation des teneurs en métaux d'un gazole du commerce (1999) en µg/g

Les huiles de lubrification contiennent également du zinc comme additif métallique notable, et se chargent ensuite d'autres composants métalliques, du fait de l'usure des pièces en mouvement et du contact avec le carburant. On trouve ainsi dans l'huile usagée, jusqu'à 5 µg/g de Cr, de 10 à 20 µg/g de Cu et de 1000 à 1500 µg/g de Zn (800 à 1300 sur une huile neuve). Les émissions pour un véhicule léger moyen et liées à l'huile moteur ont été estimées comme suit dans le travail de C. Pagotto<sup>9</sup> datant de 1999. Ces émissions sont fortement liées à l'usure du moteur et au type d'huile utilisée.

Type de véhicule	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Zinc
Véhicule léger	négligeable	0,5	1,7	négligeable	200
Poids lourd	négligeable	0,7	2,8	négligeable	330

*Extrait de la thèse de C. Pagotto*<sup>8</sup>

Tableau 24 : Estimation des émissions maximales unitaires liées à l'huile moteur en µg/km

Le fer est mentionné dans l'étude de l'IFP<sup>10</sup> sur l'analyse au banc moteur des "métaux à l'échappement des véhicules". Cet élément se retrouve dans l'huile usagée, du fait des frottements des pièces du moteur (cylindre en acier) et de leur usure, et sous forme d'oxydes de fer en tant qu'additif dans le carburant pour l'oxydation des particules; (en remplacement du cérium sur les FAP à régénération aidée par le carburant additivé).

Seuls sont présentés graphiquement les résultats pour les éléments métalliques qui ont donné des masses significatives sur les filtres collecteurs, pour plusieurs technologies de véhicules. Les cycles retenus pour l'analyse des métaux sont au nombre de 4, et développés à l'Inrets selon les critères de représentativité des conditions de circulation réelles : le cycle "Inrets urbain fluide court" (IUFC) à froid puis à chaud, le cycle spécifique urbain et le cycle spécifique autoroutier, ce cycle ayant été répété avec les véhicules Euro 4 pour analyser éventuellement l'effet d'une régénération du FAP.

Le bilan des filtres collectés dans l'étude Ademe "PNR" précédente fait apparaître un total de 32 supports collectés qui ont pu faire l'objet de l'analyse des métaux selon la méthode PIXE et issus de 12 véhicules pré Euro à Euro 3. Mais seuls 8 diesel sans FAP ont vu leur prélèvement

<sup>9</sup> Pagotto, Christelle "Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier", Thèse, chimie et microbiologie, LCPC, nov. 1999

<sup>10</sup> Grimaldi, F. et Forti, L. "Métaux à l'échappement des véhicules. Quantité - Origine", Rapport final Predit, IFP, juillet 2004

de particules donner des masses de métal exploitables. La répartition des véhicules selon les classes Euro et selon les éléments métalliques mesurés est détaillée dans le Tableau 25.

Les éléments suivants, Br, Mn, Pb et Ti ne peuvent faire l'objet d'une analyse comparative car ils ne sont détectés que pour un seul véhicule.

Nb de véhicules avec prélev. exploitables	ECE 15-04	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4
Brome					1 IUFC fr. 2 IUFC ch. 1 SpecUrb 1 SpecAutor
Chrome	2 IUFC fr. 2 IUFC ch. 2 SpecUrb	1 IUFC fr. 1 SpecUrb	4 IUFC fr. 4 IUFC ch. 2 SpecUrb	1 IUFC ch. 1 SpecAutor	2 IUFC fr. 4 IUFC ch. 3 SpecUrb 4 SpecAutor
Cuivre	2 IUFC fr. 2 IUFC ch. 2 SpecUrb	1 IUFC fr. 1 SpecUrb	4 IUFC fr. 4 IUFC ch. 2 SpecUrb	1 IUFC ch. 1 SpecAutor	3 IUFC fr. 3 IUFC ch. 4 SpecUrb 4 SpecAutor
Fer	1 IUFC fr. 1 IUFC ch. 1 SpecUrb		3 IUFC fr. 3 IUFC ch. 1 SpecUrb	1 IUFC ch. 1 SpecAutor	3 IUFC fr. 4 IUFC ch. 4 SpecUrb 4 SpecAutor
Manganèse					1 SpecAutor
Nickel	1 IUFC fr. 2 IUFC ch. 1 SpecUrb		3 IUFC fr. 1 IUFC ch.		3 IUFC fr. 4 IUFC ch. 3 SpecUrb 4 SpecAutor
Plomb		1 IUFC fr. 1 SpecUrb			
Zinc	2 IUFC fr. 2 IUFC ch. 2 SpecUrb	1 IUFC fr. 1 SpecUrb	4 IUFC fr. 4 IUFC ch. 2 SpecUrb	1 IUFC ch. 1 SpecAutor	3 IUFC fr. 3 IUFC ch. 3 SpecUrb 3 SpecAutor
Nb max de véh.	2	1	4	1	4

Tableau 25 : Nombre de véhicules par classe Euro ayant émis des masses mesurables de métal pour les différents cycles et éléments métalliques analysés

Au vu de l'ensemble des émissions métalliques présentées sur les graphiques suivants, on note à nouveau une nette réduction des niveaux moyens à l'échappement sur les véhicules Euro 4 par rapport aux précédents modèles, à l'exception du fer et à condition de faire abstraction de la Toyota DPNR qui connaît des émissions élevées lors des régénérations. Ainsi les niveaux des émissions de métaux de 3 véhicules Euro 4 (hors régénérations donc) et ceux du véhicule



Euro 4 avec régénérations, tous cycles confondus sont les suivants, comparés à ceux des véhicules sans FAP (Tableau 26) :

En µg/km *	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn
Moy. Euro 4 FAP sans régénération	1,3	1,5	14,5	1,0	1,5
Moy. Euro 4 avec régéné. (1 véh.)	4,0	1,4	33,7	3,2	2,7
Moy. globale Pre Euro à Euro 3	10,8	8,3	10,4	2,2	42,2

\* Les moyennes ne sont pas pondérées par la longueur spécifique de chaque cycle, le même poids étant donné aux 3 cycles IUFC, Spec Urbain et Spec Autoroute.

*Tableau 26 : Emissions moyennes pour l'ensemble des cycles en µg/km des éléments métalliques pour les véhicules Euro 4 sans et avec régénérations, comparées aux niveaux relevés sur les modèles précédents sans FAP*

Les émissions des divers métaux varient indépendamment les uns des autres d'un groupe de véhicules à un autre, de sorte qu'il est impossible de donner un facteur de réduction commun aux 5 éléments mesurés de manière significative. On peut rester prudent sur l'ampleur de cette réduction si l'on garde à l'esprit que la sensibilité des mesures était plus élevée sur les modèles Euro 4 du fait de l'utilisation de filtres polycarbonate qui ne « polluaient » pas la détermination des éléments métalliques propres au gaz d'échappement. Ainsi, il est possible que des niveaux d'émission très faibles pour les véhicules sans FAP n'ont pu être mesurés et n'apparaissent pas dans les résultats, ce qui tendrait à biaiser la comparaison là où les masses en jeu sont les plus faibles : Cr, Cu et surtout Ni (quelques µg).

D'autre part, le faible kilométrage des véhicules Euro 4 est sans doute un élément favorable à de plus faibles émissions métalliques, l'huile des moteurs quasi neuve étant peu chargée en éléments métalliques qui proviendraient de l'essence ou de l'usure des pièces.

### **6.3.1 Emissions de chrome**

Les émissions de chrome pour les véhicules avec FAP et hors régénérations sont inférieures à 2,5 µg/km quelque soit le cycle, et affichent une moyenne de 1,3 µg/km en donnant le même poids à chacun des 3 cycles, IUFC, Spécifique Urbain, et Spécifique Autoroute. Elles sont donc nettement plus faibles que celles des modèles précédents sans FAP et en faisant l'hypothèse que les teneurs d'origine en chrome dans l'huile et le carburant (très faibles) n'ont pas varié, nous pouvons déduire que le filtre à particules retient 85 % des émissions de chrome, hors régénération. Mais "toute chose n'étant pas égale par ailleurs" comme indiqué plus haut, ce chiffre est à prendre avec précaution.

Concernant la régénération bien présente sur le cycle autoroutier avec la Toyota DPNR, on peut noter un niveau de chrome qui passe de 1,7 µg/km sans régénération à 13,7 µg/km, soit une multiplication par un facteur 8. Ce niveau à 13,7 se rapproche alors des 18,5 µg/km relevés pour un véhicule Euro 3 sur le même cycle autoroutier. Il semble qu'il n'y ait donc pas ici de relargage massif de particules métalliques lors de la régénération, mais plutôt des niveaux comparables à ce que l'on trouverait à l'émission de ce véhicule en l'absence de FAP.

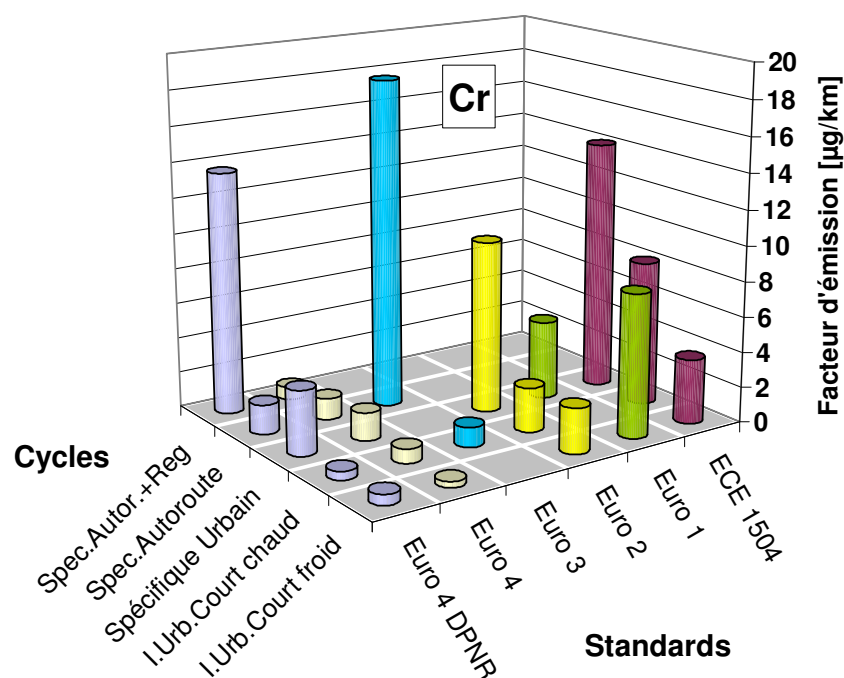


Figure 30: Emissions moyennes de Cr en µg/km selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).

### 6.3.2 Emissions de cuivre

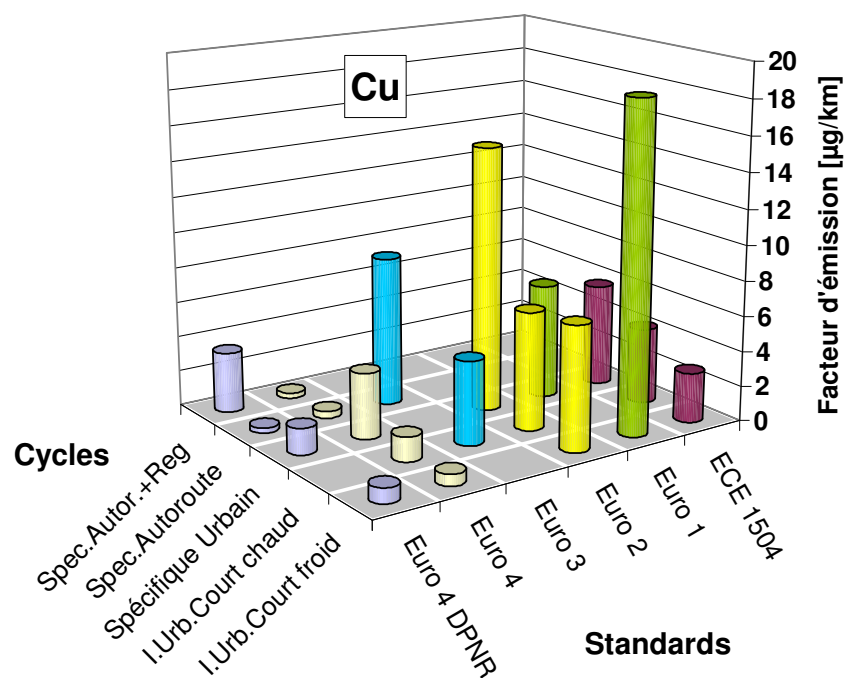


Figure 31: Emissions moyennes de Cu en µg/km selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).

Les émissions de cuivre des modèles diesel précédents sans FAP sont du même niveau d'ensemble que celles de chrome à 8,0  $\mu\text{g}/\text{km}$ . Les véhicules avec FAP hors régénération connaissent également des émissions de cuivre semblables à celles de chrome (0,73  $\mu\text{g}/\text{km}$ ), sauf pour le cycle spécifique urbain, où les niveaux atteignent 7,3  $\mu\text{g}/\text{km}$  pour un véhicule et 3,2  $\mu\text{g}/\text{km}$  en moyenne. Le comportement du véhicule DPNR lors de la régénération sur le cycle autoroutier diffère également vis-à-vis du cuivre, puisque la surémission est ici très limitée en valeur absolue (niveau max de 3,4  $\mu\text{g}/\text{km}$ ) mais moins en relatif : facteur multiplicateur de 12 au lieu de 8 avec le chrome.

### 6.3.3 Emissions de fer

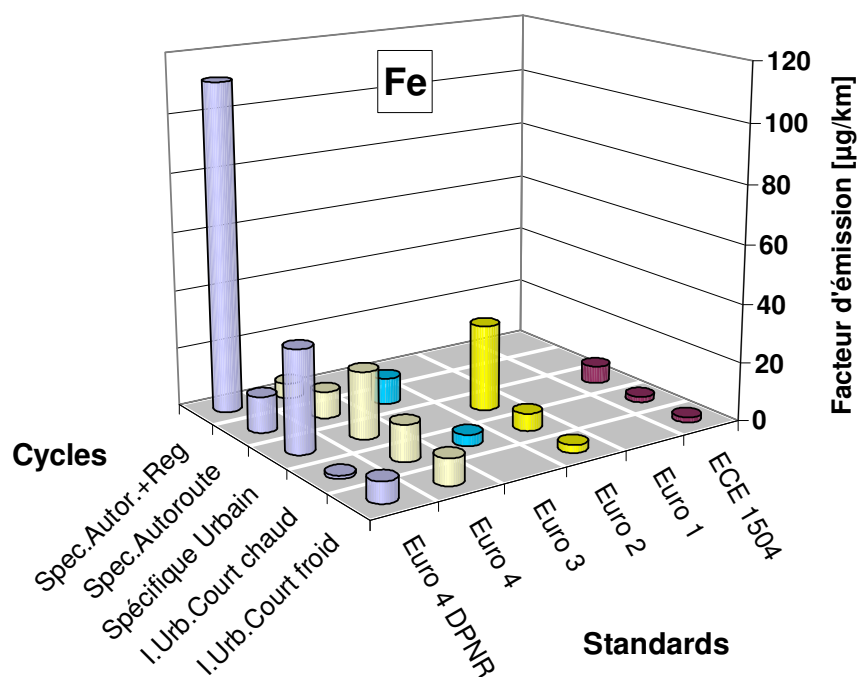


Figure 32: Emissions moyennes de Fe en  $\mu\text{g}/\text{km}$  selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).

La représentation graphique est très différente pour le fer, les émissions des modèles diesel précédents sans FAP ayant le même niveau d'ensemble que celles du chrome et du cuivre avec une moyenne à 10,4  $\mu\text{g}/\text{km}$ , mais les niveaux émis par les véhicules avec FAP sont cette fois plus élevés, 1,5 fois plus élevés en moyenne. Cela est vrai pour les cycles sans régénération (14,5  $\mu\text{g}/\text{km}$ ) et d'autant plus pour le cycle autoroutier avec régénération (111,7  $\mu\text{g}/\text{km}$ ).

Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer ces émissions de fer sur les véhicules Euro 4, 10 fois plus élevées que celles des autres éléments métalliques dosés et surtout plus élevées en moyenne que celles des modèles sans FAP :

- les FAP fonctionnant avec l'aide de catalyseur en mélange au carburant tels qu'on les trouve sur les 2 véhicules PSA ont vu leur produit catalyseur modifier : les oxydes de fer ont remplacé en tout ou partie les oxydes de cérium;

- mais les 4 modèles Euro 4 étant concernés par ces niveaux élevés, on peut penser que les oxydes de fer sont utilisés comme catalyseur d'oxydation des particules, que ce soit en mélange dans le carburant ou sous forme de revêtement catalytique comme c'est le cas pour les types de FAP équipant la Renault et la Toyota;
- il peut s'agir également d'une utilisation plus importante d'additifs à base de fer dans les huiles moteur actuelles mais ceci est peu probable car cet élément n'apparaît pas dans les analyses en général.

On retrouve en revanche à peu près le même facteur multiplicateur des émissions sur le cycle autoroutier avec la régénération, facteur de 9 ici, entre 12,3 et 111,7  $\mu\text{g}/\text{km}$ .

### 6.3.4 Emissions de nickel

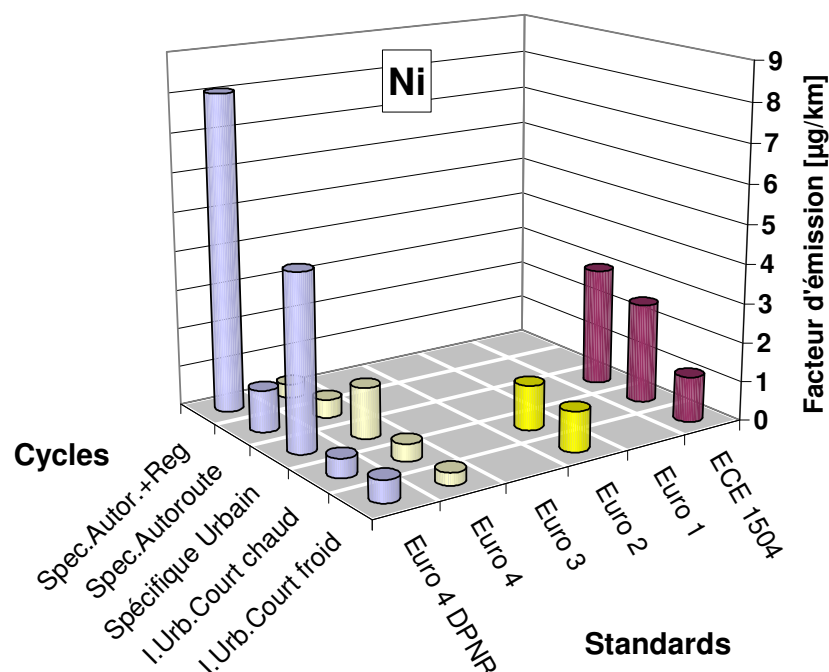


Figure 33: Emissions moyennes de Ni en  $\mu\text{g}/\text{km}$  selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).

Les valeurs issues des modèles sans FAP sont peu nombreuses pour le nickel (pas de valeur pour le cycle autoroutier), et sont particulièrement faibles. Celles des véhicules avec FAP hors régénération sont basses également, s'établissant en moyenne à 1,0  $\mu\text{g}/\text{km}$ . Les 3 cycles qui permettent une comparaison entre véhicules avec et sans FAP donne une réduction moyenne et approximative de 62 %.

L'effet de la régénération sur le cycle autoroutier est bien marqué à nouveau avec une émission de nickel qui passe de 1,07 à 8,09  $\mu\text{g}/\text{km}$  soit une surémission d'un facteur 8 à nouveau.

### 6.3.5 Emissions de zinc

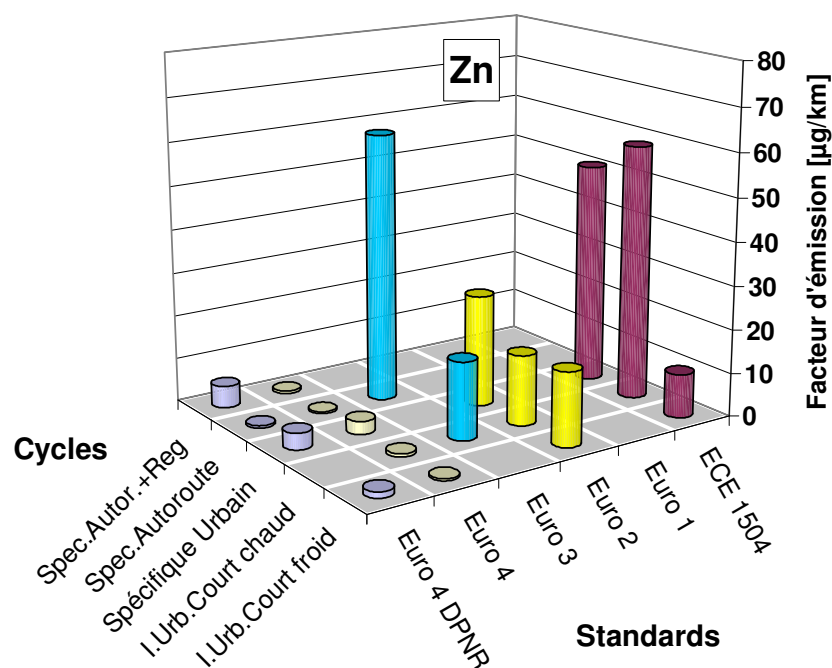


Figure 34: Emissions moyennes de zinc en  $\mu\text{g}/\text{km}$  selon la technologie pour les véhicules diesel (pre Euro à Euro4) testés sur des cycles réels (cycles Inrets).

L'allure graphique pour le zinc est à l'opposé de celle du fer, en ce sens que les émissions de zinc des véhicules FAP sont faibles, alors que celles des modèles pre Euro à Euro 3 atteignent  $70 \mu\text{g}/\text{km}$  et  $42 \mu\text{g}/\text{km}$  en moyenne, soit de loin les plus fortes valeurs parmi les métaux relevés. C'est la plus forte réduction que l'on peut noter et qui pourrait avoir pour origine une baisse des teneurs en zinc du gazole et/ou des huiles de lubrification du moteur, en sus de la rétention opérée par le FAP. En effet, même lors du relargage des suies avec la régénération sur le cycle autoroutier, le niveau d'émission de zinc à  $5 \mu\text{g}/\text{km}$  est loin d'atteindre le niveau relevé sur le véhicule Euro 3 à  $61 \mu\text{g}/\text{km}$ .

A noter que la surémission sur le cycle autoroutier due à la régénération atteint le facteur multiplicateur de 9,3, en cohérence avec les surémissions pour les autres métaux, tout en restant à un niveau faible ( $5 \mu\text{g}/\text{km}$ ).

### 6.3.6 Evolutions globales

Les évolutions globales d'émission de métaux des véhicules avec FAP par rapport aux véhicules précédents non équipés, sont très indicatives, compte tenu des éléments suivants :

- les teneurs en métaux obtenues pour les véhicules sans FAP sur les particules de la précédente étude "Ademe PNR-Artemis" souffrent d'un seuil de détection plus élevé et il est à craindre que les valeurs les plus faibles soient écartées, ce qui introduirait un biais dans la comparaison;
- les diesel équipés de FAP sont tous récents et bénéficient d'une huile neuve, peu chargée en éléments métalliques;

- les carburants utilisés dans cette étude FAP ont une faible teneur en soufre, mais sans doute également des teneurs en zinc plus réduites.

En revanche, les additifs à base d'oxydes de fer présents dans les catalyseurs de particules et facilitant l'élimination des suies dans les FAP, sont sources d'émissions de fer plus importantes que les modèles précédents sans FAP, sans que les niveaux atteints soient élevés (14,5 µg/km).

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour les 5 métaux mesurables et comparables sur les différents modèles de véhicules diesel.

	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn
Emissions moyennes des Euro 4 FAP hors régénérations (µg/km)	1,3	1,5	14,5	1,0	1,5
Emissions moyennes globales des diesels Pre Euro à Euro 3 (µg/km)	10,8	8,3	10,4	2,2	42,2
Evolution des émissions tous cycles confondus hors régénération (avec FAP / sans)	- 85 %	- 82 %	+ 53 %	- 62 %	- 96 %
Surémission due à la régénération sur le cycle Spéc. Autoroute pour 1 véhicule Euro 4 (facteur multiplicateur)	8,2	12,1	9,1	7,6	9,3

*Tableau 27 : Evolution des émissions moyennes des éléments métalliques pour l'ensemble des cycles (véhicules Euro 4 par rapport aux modèles précédents sans FAP) et surémission due à la régénération sur le cycle autoroutier (1 véhicule)*

A l'exception du fer, les émissions d'éléments métalliques provenant des véhicules avec FAP sont réduites à leur minimum, proches du seuil de détection sur les prélèvements réalisés dans le tunnel de dilution du CVS. Les éléments tels que le cérium, le baryum, le brome, le manganèse, le plomb et le titane n'ont pas été détectés de manière significative ou trop rarement pour permettre des comparaisons. Les surémissions lors des régénérations observées sur un véhicule FAP, très cohérentes d'un élément métallique à un autre, amènent à des niveaux comparables à ce que l'on trouve sur les véhicules sans FAP. On ne peut donc pas parler de relargage des particules métalliques accumulées, ce qui va dans le sens des analyses fines menées sur le cérium avec les taxis 607 lors d'une étude Ademe-IFP antérieure.

## 6.4 Analyse des HAP

### 6.4.1 Profil de distribution des HAP

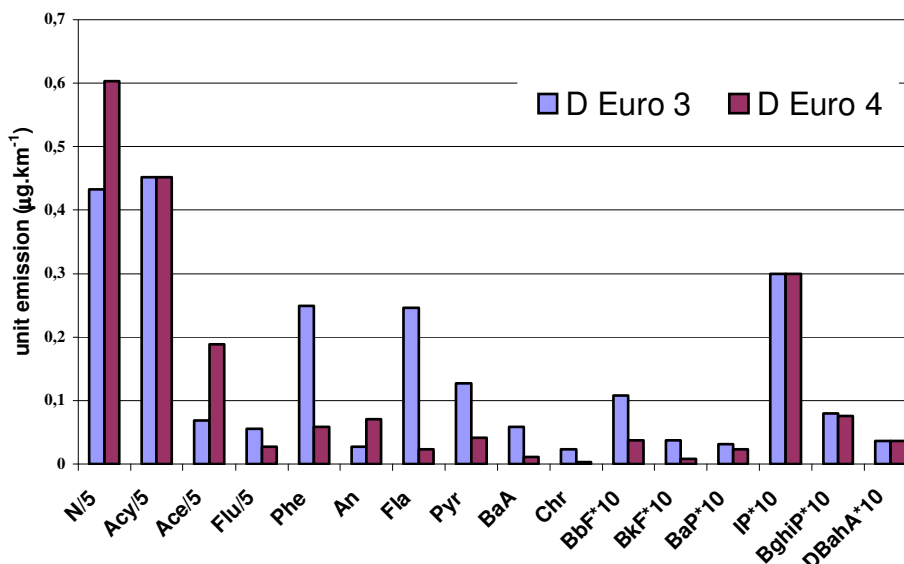


Figure 35 : Distribution moyenne des émissions agrégées d' HAP des voitures Euro 4 et Euro 3 pour les cycles VP faible/forte motorisation chaud.

Pour comparer les résultats obtenus pour les voitures diesel Euro 4 et Euro 3, nous présentons sur la Figure 35 les émissions agrégées qui sont des synthèses pondérées des émissions mesurées sur les différents cycles urbain et autoroute, représentatives du kilométrage du véhicule réalisé sur tous les types de cycles. Les niveaux des quatre composés à deux et trois anneaux, les plus volatils, sont très élevés et plus importants pour les véhicules Euro 4. Le naphtalène est largement prédominant. On observe une diminution des émissions pour les trois, les quatre et les cinq et six anneaux avec 25, 5 et 1% de la masse totale pour les véhicules Euro 3. Cette tendance est davantage contrastée pour les nouvelles voitures équipées de filtres à particules.

Pour les quatre HAP prédominants volatils, des pertes importantes de produits ont lieu pendant le prélèvement, l'extraction et les procédures de purification et ainsi des erreurs importantes de quantification sont observées. C'est pourquoi les résultats seront exprimés pour des groupes des douze autres HAP et des six les plus cancérigènes.

### 6.4.2 Influence de la réglementation

Les moyennes des sommes des six HAP cancérigènes sont présentées sur la Figure 36 pour les quatre cycles de conduite selon la réglementation.

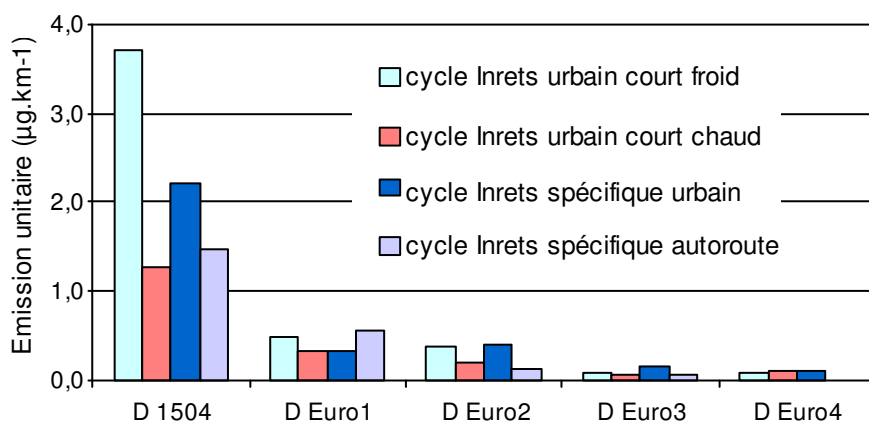


Figure 36 : Moyennes des sommes des 6 HAP cancérigènes obtenues selon la réglementation

Les valeurs mesurées sont situées entre 0.1 et 4 microgrammes par kilomètre selon la directive d'émission et le cycle de conduite.

Ces histogrammes mettent en valeur que la réglementation a une influence positive sur les émissions des diesels avec une diminution d'un rapport de 5 à 20 selon le cycle. Pour les véhicules Euro 4, les niveaux d'émission d'HAP pour les quatre cycles de conduite sont très faibles, de l'ordre des limites de détection de la méthode analytique.

Sur la Figure 37, on observe la même distribution des six HAP cancérigènes pour les véhicules Euro 3 et Euro 4 et pour les deux types de cycles. Rappelons cependant que les mesures sont très proches des limites de détection.

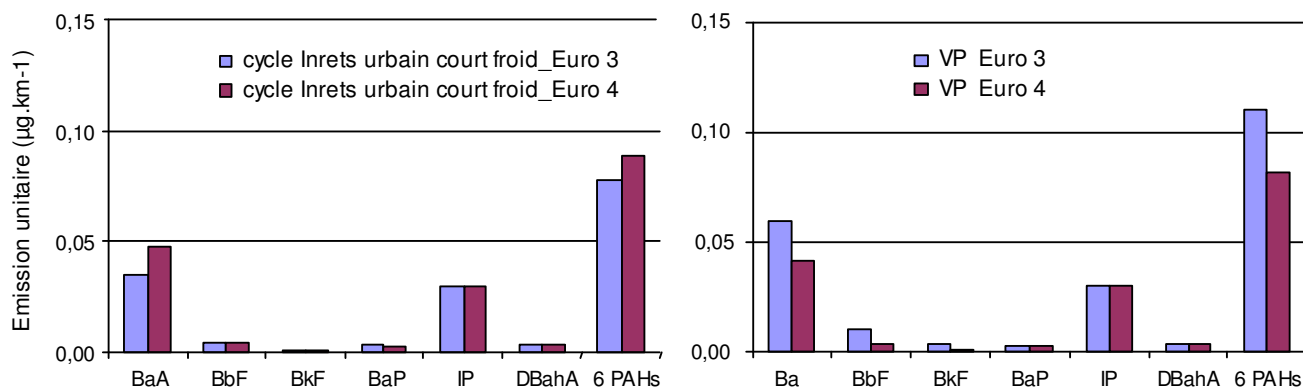


Figure 37 : Répartition des six HAP cancérigènes selon les directives Euro3 et Euro 4

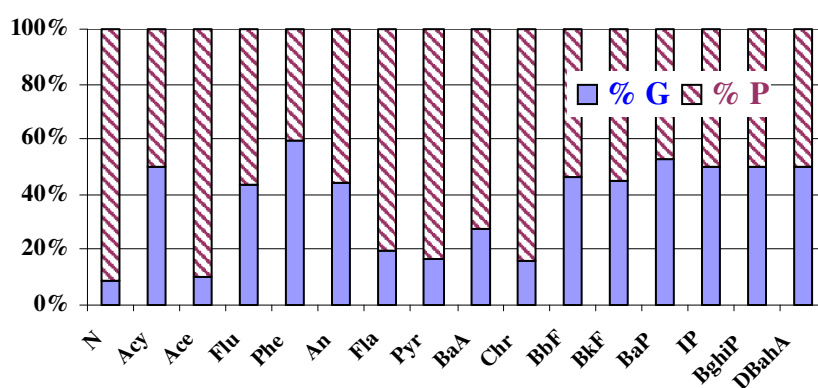
#### 6.4.3 Distribution des HAP entre particules et phase gazeuse

- Dans le cas des distributions entre la phase gazeuse et les particules des véhicules pré Euro 4, les HAP les plus volatils tels que le naphthalène, l'acénaphthylène, l'acénaphthène et le fluorène sont principalement présents dans la phase gazeuse tandis que les autres plus lourds sont principalement adsorbés sur les particules (Figure 38 et Tableau 28). Cette tendance est plus contrastée pour les émissions du cycle INRETS urbain fluide que pour les émissions agrégées des cycles chauds spécifiques faible/forte motorisation. Deux tiers des HAP cancérigènes sont adsorbés sur les substances particulaires.



- Les résultats sont tout à fait différents pour les voitures catalysées et équipées de FAP avec des quantités inférieures en HAP volatils observées dans la phase gazeuse et des quantités plus faibles d'HAP cancérogènes dans les particules. Cette observation est évidemment liée à la présence du filtre à particules avec l'élimination des particules piégées couplée à l'adsorption des composés volatils lors de leur passage sur le filtre.

**Diesel /cold Inrets short urban\_Euro 4**



**Diesel /cold Inrets short urban\_pre Euro 4**

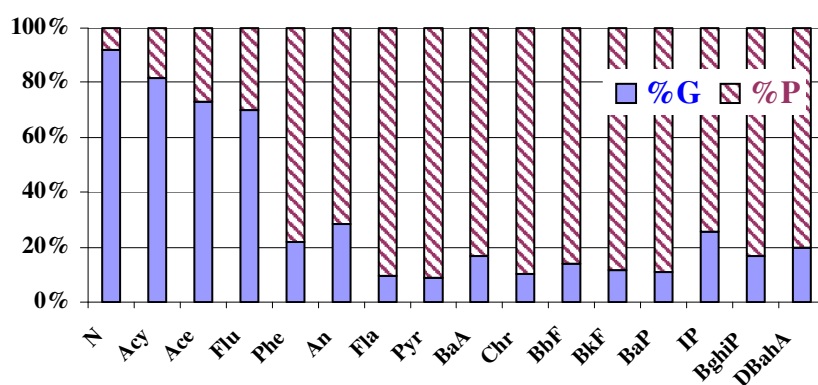


Figure 38 : Distribution moyenne entre phase gazeuse (%G) et particules (%P) des émissions pré Euro 4 et Euro 4 pour le cycle INRETS urbain court froid

Somme des HAP	Pre Euro 4	Euro 4
4 HAP (volatils : N, Ace, Acy, Flu)	60/40	30/70
12 HAP (moins volatils)	20/80	40/60
6 HAP (cancérogènes)	25/75	45/55

Tableau 28 : Distributions moyennes entre phase gazeuse et particules (%G/%P) des émissions agrégées pré Euro 4 et Euro 4 pour les cycles VP faible/forte motorisation

#### 6.4.4 Influence du démarrage moteur froid

L'influence du démarrage, moteur froid ou moteur chaud, est étudiée pour les cycles INRETS urbain fluide pour l'ensemble des catégories de voitures. La surémission observée pour cette nouvelle technologie diesel équipée de filtres à particules est très faible. Les émissions des 12 et des 6 HAP représentent seulement 10 et 1 % respectivement des émissions mesurées sur les 16 HAP référencés.

La Figure 39 montre que pour cette nouvelle technologie diesel, le démarrage à froid a un léger impact sur l'émission globale des 12 HAP avec un rapport froid/chaud de 1,2 (rapports froids/chauds de 1,7 pour les technologies précédentes). Pour les 6 HAP, on n'observe pas de surémission, parce que toutes les valeurs indiquées sont très faibles et voisines des limites de détection (rapports froid/chaud de 3 à 1,3 pour les directives précédentes).

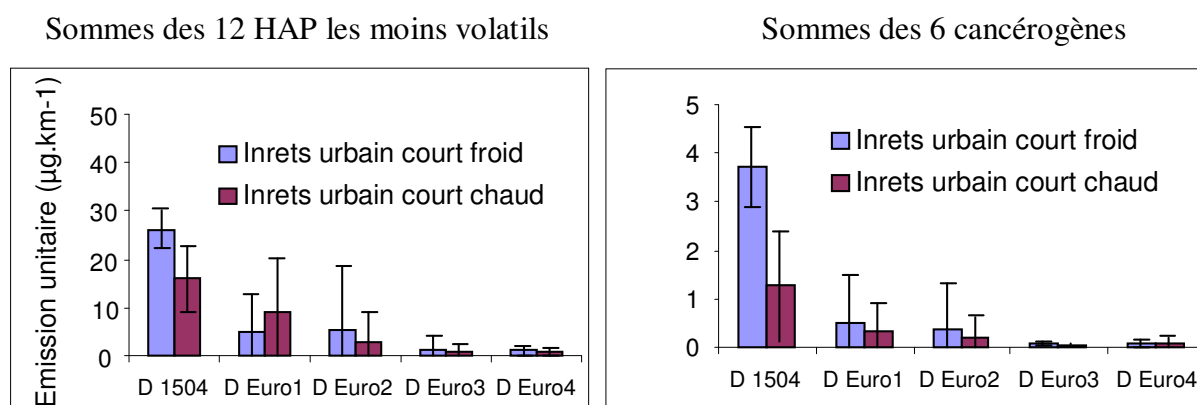


Figure 39 : Moyennes des sommes des douze HAP les moins volatils et des six HAP cancérigènes selon le type de démarrage, moteur chaud ou froid

#### 6.4.5 Etude de la régénération des filtres à particules

L'influence de la régénération a été évaluée sur des prélèvements effectués sur le cycle VP spécifique autoroutier. Parmi les cinq voitures testées, une seule a fait l'objet d'une régénération forcée pendant le cycle de conduite et permet donc la comparaison avec les résultats obtenus sur le même cycle sans régénération.

Les résultats sont présentés Figure 40. L'absence de valeurs pour certains HAP est liée à l'impossibilité de quantification pour les HAP concernés. Les rapports sont calculés pour les valeurs d'émissions d'HAP mesurées à la fois en phase gazeuse et adsorbés sur particules. A l'exception d'une seule valeur élevée de 4,5, les valeurs obtenues sont dans une fourchette de 1,25-2,5 selon l'HAP, avec des rapports assez similaires pour les deux phases.

Un seul essai étant exploitable, il est délicat d'explorer davantage ces premiers résultats.

Sur un parcours de type autoroutier d'environ 25 km, la régénération forcée du filtre à particules apporte une surémission de l'ordre de 25 à 150 % selon l'HAP et le type de phase gazeuse ou particulaire (valeur moyenne de l'ordre de 100%).

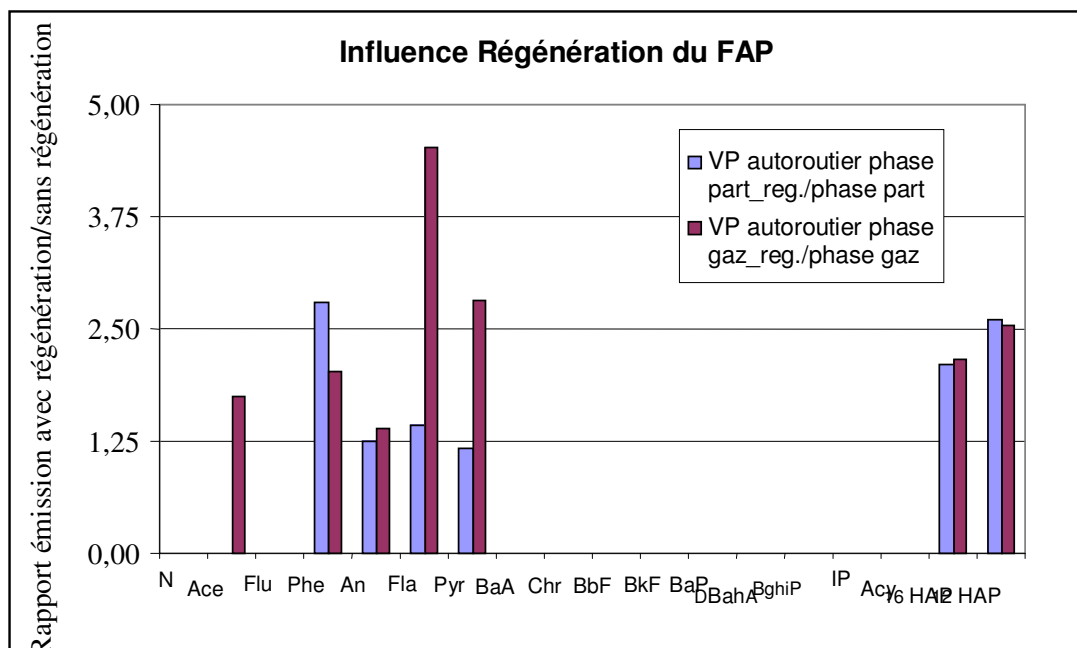


Figure 40 : Rapports des émissions observées sur le cycle spécifique autoroutier avec et sans régénération du filtre à particules

En résumé, les résultats observés ici pour les émissions des cinq véhicules diesel FAP légers sont homogènes et en bon accord avec les valeurs présentées par le laboratoire pour la réalisation des données PNR de la base élaborée dans le cadre ARTEMIS.

Pour fournir des facteurs d'émission des polluants non réglementés HAP ou des groupes d'HAP, les mesures d'émission effectuées pour ces voitures récentes selon la vitesse et le type de démarrage (moteur chaud ou froid) devraient fournir un modèle plus précis que celui tenant compte des seules données d'ARTEMIS.

#### 6.4.6 Références

- CITEPA, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France, Séries sectorielles et analyses étendues, format SECTEN, Février 2006,
- P.Aakko, T.Harju, M. Niemi, L.Rantanen-Kolehmainen, PAH content of diesel fuel and automotive emissions, research report, Finland, VTT, R-1155-06, 13.février.2006.
- R. Joumard, Methods of estimation of atmospheric emissions from transport : European scientist network and scientific state-of-the art. DG VII Ed., EUR 18902, ISBN 92-828-6797-8, Luxembourg (1999).
- Joumard, R., Vidon, R., Paturel, L., de Soète, G., SAE Technical Paper Series 961133, 23-34, (1996).
- E. Combet, J. Jarosz, M. Martin-Bouyer, L. Paturel, A.I. Saber, Science of Total Environment, **134** (1-3), 147-160, (1993).
- L. Paturel, A.I. Saber, E. Combet, R. Joumard, Polycyclic Aromatic Compounds **9**, 331-339, (1996).
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.V., Environmental Science and Technology **10**, 450-455, (1998).

- J.J. Schauer, M.S. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, Environmental Science and Technology **36**, 1169-1180, (2002).
- IARC, Polynuclear Aromatic Compounds. Part 1 Chemical, Environmental and Experimental data. IARC monographs 32, France, (1983)  
<www http://193.51.164.11/htdocs/Indexes/Vol32Index.html>
- IARC, Overall Evaluations of Carcinogenicity. An updating of IARC Monographs. 1-42, supplement 7, France, (1987),  
<www http://193.51.164.11/htdocs/Indexes/Suppl7Index.html>
- M. Andre, The ARTEMIS European driving cycles for measurements of the passenger cars pollutant emissions, Proceedings of the Seventh Highway and Urban Pollution Symposium. Barcelona, Spain, (2002).

## 6.5 Analyse des COV et composés carbonylés

Les paragraphes qui suivent présentent les résultats concernant les émissions à chaud et à froid de COV spécifiques et de dérivés carbonylés pour l'échantillon de 5 véhicules Euro 4 FAP, et ceci pour chacun des 5 cycles représentatifs utilisés.

### 6.5.1 Répartition par famille moléculaire

Dans le cadre de cette étude les véhicules soumis à l'analyse ne sont que des véhicules catalysés de motorisation diesel et équipés de filtre à particules (FAP).

L'ensemble des COV mesurés se répartit parmi les familles moléculaires suivantes:

- Alcanes (saturés linéaires, ramifiés et cycliques)
- Alcènes (insaturés linéaires)
- Aromatiques
- Composés Carbonylés

La répartition par famille de composés est entreprise sur chacun des cycles de conduite et pour chaque véhicule étudié.

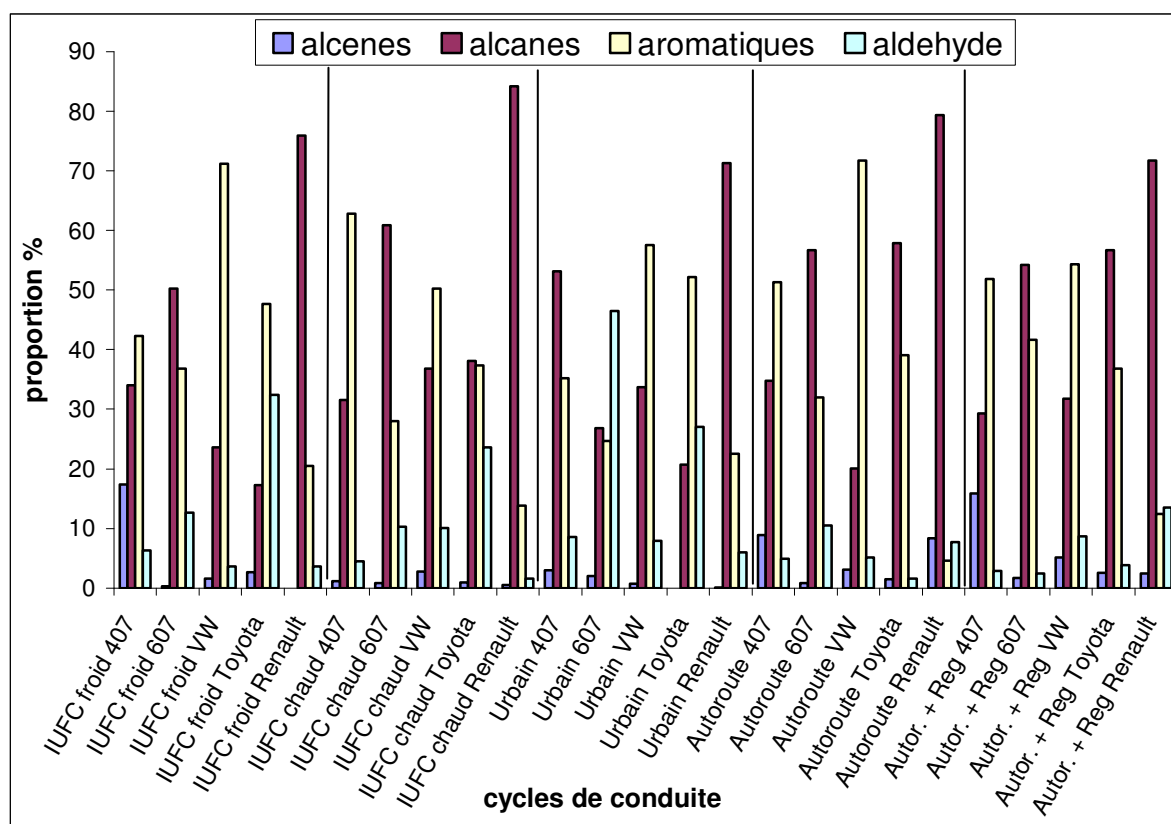


Figure 41 : Répartition par famille moléculaire des COV en pourcentage – répartition par cycles de conduite « diesel catalysés FAP »

Globalement le profil d'émission des polluants non réglementés est quasi identique, quel que soit la nature du cycle de conduite ou de la technologie du véhicule (alcanes  $\approx$  aromatiques  $>$  aldéhydes – alcènes).

Les familles de composés les plus représentées sont les hydrocarbures saturés (17 à 80 % suivant le cycle de conduite et le véhicule) et les hydrocarbures aromatiques (12 à 72 % suivant le cycle de conduite et le véhicule). On remarque que les produits émis en majorité sont les alcanes et les aromatiques (les alcènes sont nettement minoritaires) quel que soient les cycles étudiés, en revanche on voit une nette augmentation des composés aldéhydiques pour les cycles urbains.

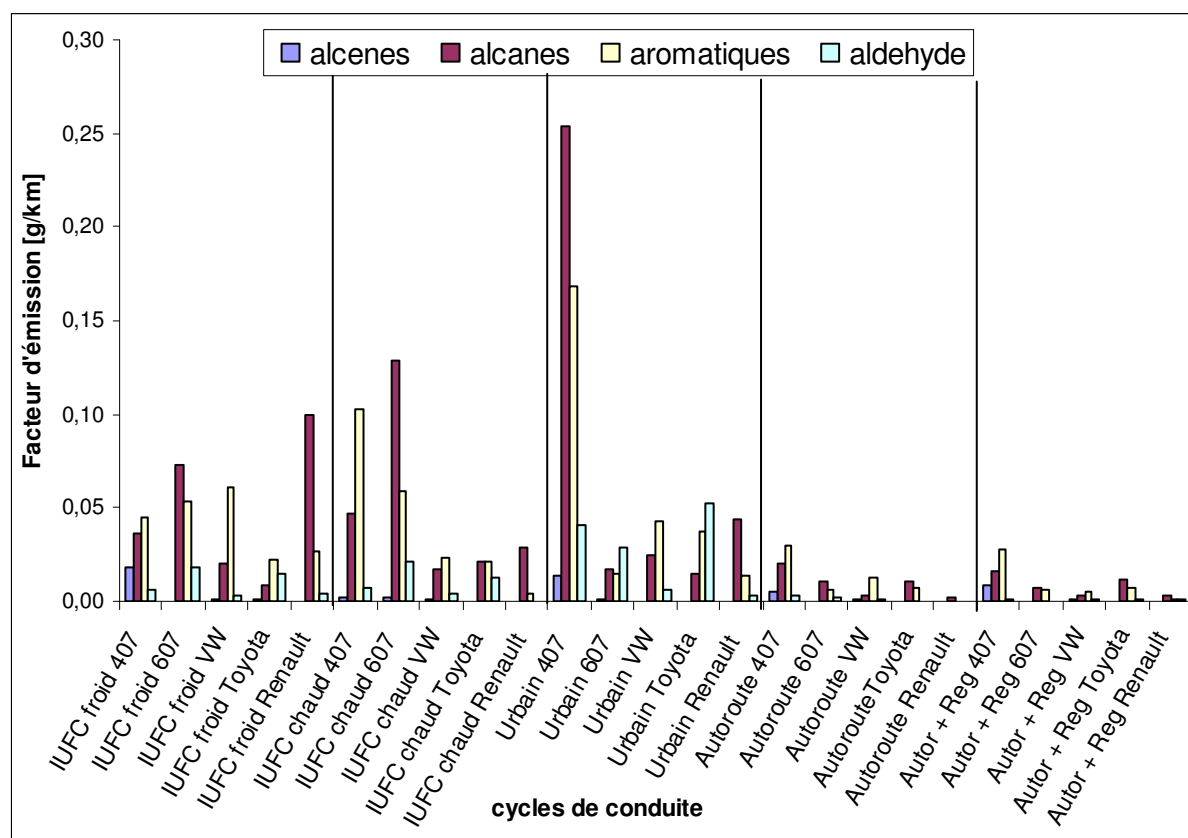


Figure 42 : Facteurs d'émission par famille moléculaire en g/km – répartition par cycles de conduite « diesel catalysés FAP »

Les émissions de COV concernant les cycles de démarrage à froid et de démarrage à chaud varient selon les véhicules étudiés. Pour les véhicules PSA 407 et 607, nous avons des facteurs d'émission inférieurs à froid par comparaison au démarrage à chaud et vice versa pour le véhicule VW Passat et la Renault Laguna (Tableau 29). Les émissions COV sont comparables pour le véhicule Toyota DPNR.

Les filtres à particules installés sur les véhicules diesel de technologie Euro 4 ne semblent donc pas avoir d'effet déterminé sur l'émission de COV au niveau du démarrage à froid par comparaison au démarrage à chaud.

L'étude précédente (véhicules essence et diesel catalysés sans FAP, Euro 1 à Euro 3) avait donné des résultats plus cohérents pour l'ensemble des véhicules avec une émission de

polluants supérieure pour le cycle « IUFC 15 froid » par comparaison au cycle « IUFC 15 chaud ». Lors de cette étude, la proportion de composés aromatiques émis était en moyenne 2,2 fois plus importante à froid qu'à chaud.

Famille de composés	IUFC froid (mg/km)	IUFC chaud (mg/km)	Ratio : froid / chaud
Alcanes	99,0	28,0	3,5
Aromatiques	27,0	4,7	5,7
Aldéhydes	4,6	0,5	8,8

Tableau 29 : Comparaison des émissions de COV à froid et à chaud sur le cycle IUFC par famille de composés pour le véhicule Euro 4 Renault Laguna

Pour les cycles de conduite spécifiques urbain et autoroutier, les émissions de COV sont inférieures à celles des cycles courts IUFC (comportement normal lié à la stabilisation du régime moteur), excepté pour le cycle urbain du véhicule PSA 407 où les facteurs d'émission d'alcanes et d'aromatiques sont respectivement de 250 et 170 mg/km, alors que sur les cycles IUFC au démarrage à froid et à chaud, ils sont de 36 et 47 (alcanes) et 45 et 103 (aromatiques) mg/km respectivement. Nous n'avons pas trouvé d'explications à cette dérive : mauvaise stabilisation du régime moteur ? Problème de catalyseur ? Il ne semble pas qu'il ait eu de régénération, laquelle régénération ne provoque pas de surémission de COV sur la Toyota DPNR.

Les émissions de polluants sont plus élevées sur le cycle urbain par rapport aux cycles autoroutiers comme le montre le tableau suivant.

Véhicule	Famille de composés	Urbain (mg/km)	Autoroute (mg/km)	Ratio urbain / autoroutier
PSA 407	Alcènes	14	5,3	2,6
	Alcanes	254	20,6	12,3
	Aromatiques	168	30,5	5,5
	Aldéhydes	41	2,9	14,1
PSA 607	Alcènes	1,2	0,2	6,0
	Alcanes	16,6	11,2	1,5
	Aromatiques	15,3	6,3	2,4
	Aldéhydes	28,7	2,1	13,7
VW Passat	Alcènes	0,52	0,6	0,9
	Alcanes	25,1	3,6	7,0
	Aromatiques	42,9	13	3,3
	Aldéhydes	5,9	0,9	6,6
Toyota Avensis DPNR	Alcènes	0	0,3	0
	Alcanes	14,9	10,5	1,4
	Aromatiques	37,6	7,1	5,3
	Aldéhydes	52,5	0,3	175,0
Renault Laguna	Alcènes	0	0,3	0
	Alcanes	43,7	2,5	17,5
	Aromatiques	13,8	0,1	138,0
	Aldéhydes	3,7	0,2	18,5

Tableau 30 : Comparaison des émissions de COV sur les cycles spécifiques urbain et autoroutier par famille de composés

Concernant les cycles autoroutiers « Autoroute » et « Autor + Reg », les profils d'émissions de COV sont identiques et les facteurs d'émissions du même ordre de grandeur, ce qui permet de vérifier la bonne répétabilité de la mesure, le cycle étant le même et la seule régénération établie se produisant pour la Toyota DPNR. La régénération n'a donc aucune influence sur les émissions de COV pour ce type de système de post-traitement.

Par ailleurs, les émissions de dérivés carbonylés et les insaturés sont en proportion plus faibles par rapport aux autres familles et ceci quelque soit le cycle.

On notera également que les émissions de COV totaux dans le cas des cycles IUFC 15 froid et IUFC 15 chaud pour les véhicules diesel Euro 4 équipés de FAP sont comparables ; ils évoluent de 0,02 à 0,3 g/km selon le véhicule.

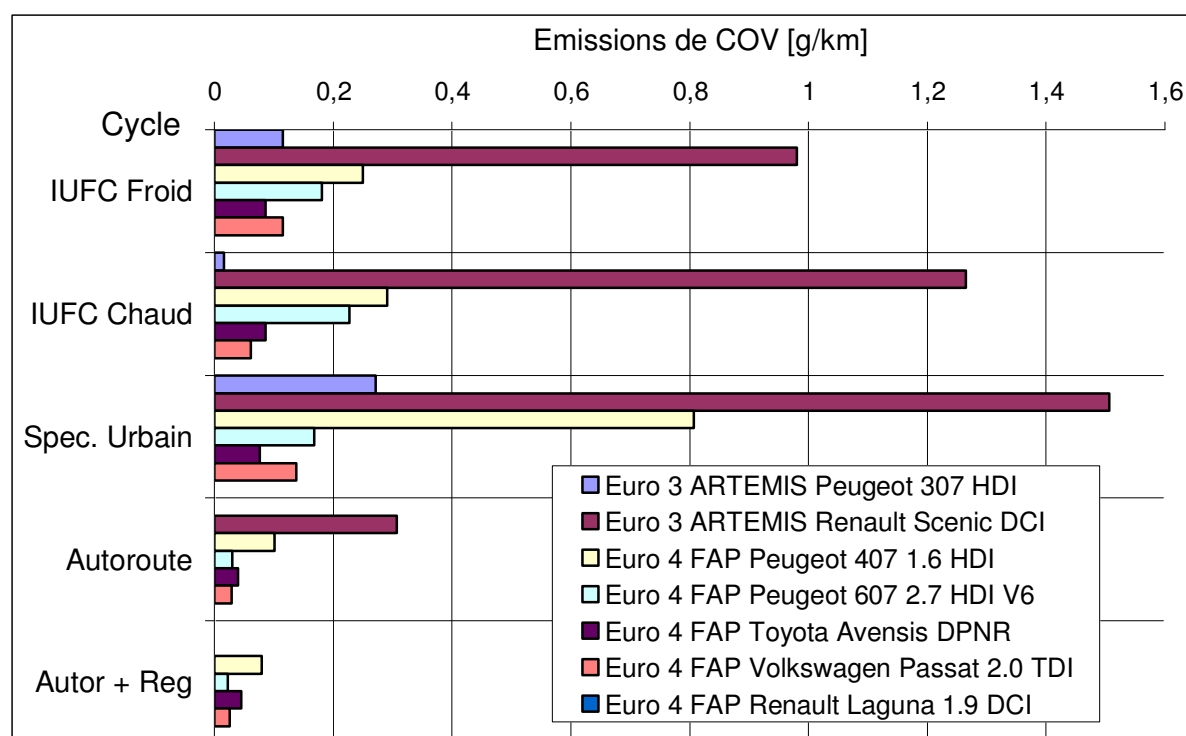


Figure 43 : Facteur d'émission (en g/km) des COV totaux - Répartition par cycles de conduite pour les véhicules Euro 3 et les Euro 4 FAP

De manière générale, quelque soit le cycle, ce sont les composés aromatiques et les alcanes qui sont majoritairement émis. Pour les composés carbonylés, ils interviennent dans des proportions variant de 1,5 % à 46,5 % selon le véhicule et la nature du cycle considérés. Quant aux composés insaturés de C2 à C6, leur contribution au niveau des émissions est comprise entre 0 % et 17,5 %.

### 6.5.2 Facteurs d'émissions des COV spécifiques :

L'ensemble des mesures effectuées lors de ce travail a pour but principal de déterminer les facteurs d'émissions des polluants non réglementés. Pour un polluant donné, le facteur d'émission est moyenné sur la totalité des véhicules d'une même technologie, ceci étant réalisé sur les 5 cycles de conduite de l'étude.



Les facteurs d'émission moyens de COV spécifiques observés pour les véhicules diesels catalysés équipés de FAP sont détaillés dans les graphiques suivants.

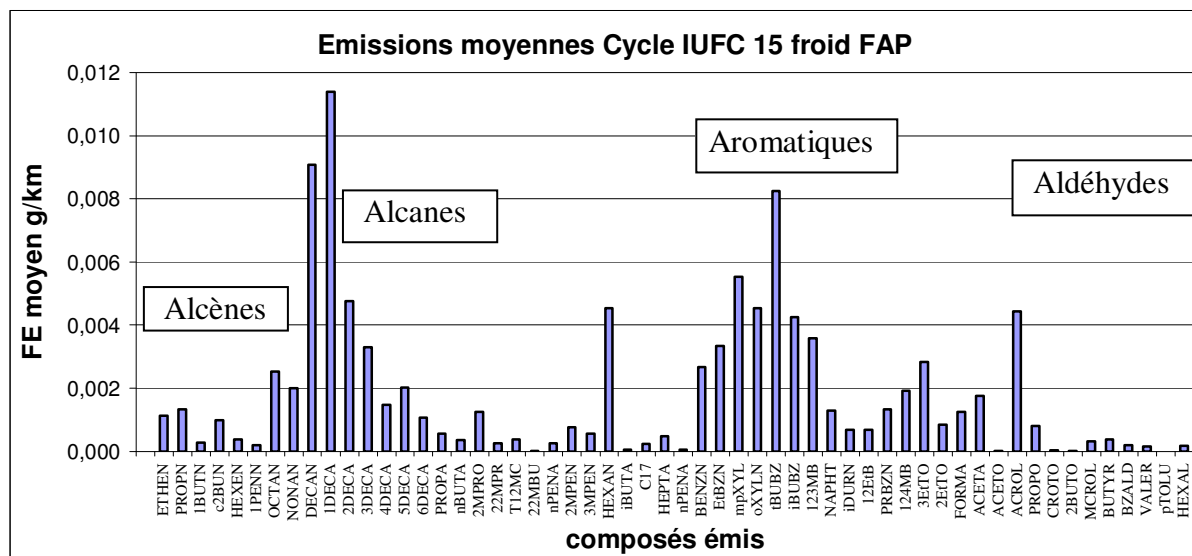


Figure 44 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle IUFC 15 froid véhicules FAP Euro 4

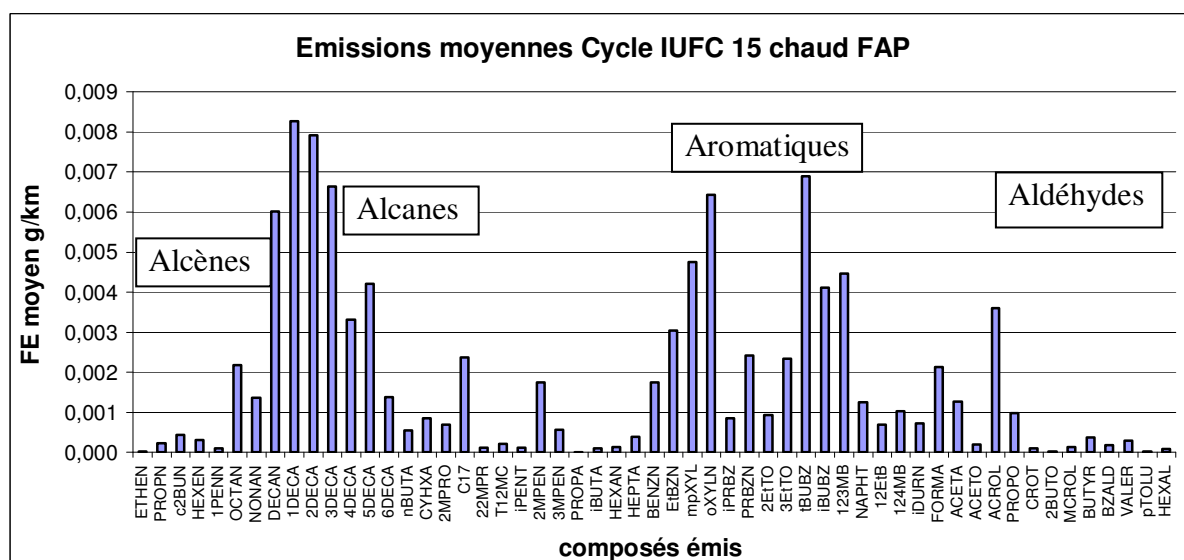


Figure 45 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle IUFC 15 chaud, véhicules FAP Euro 4

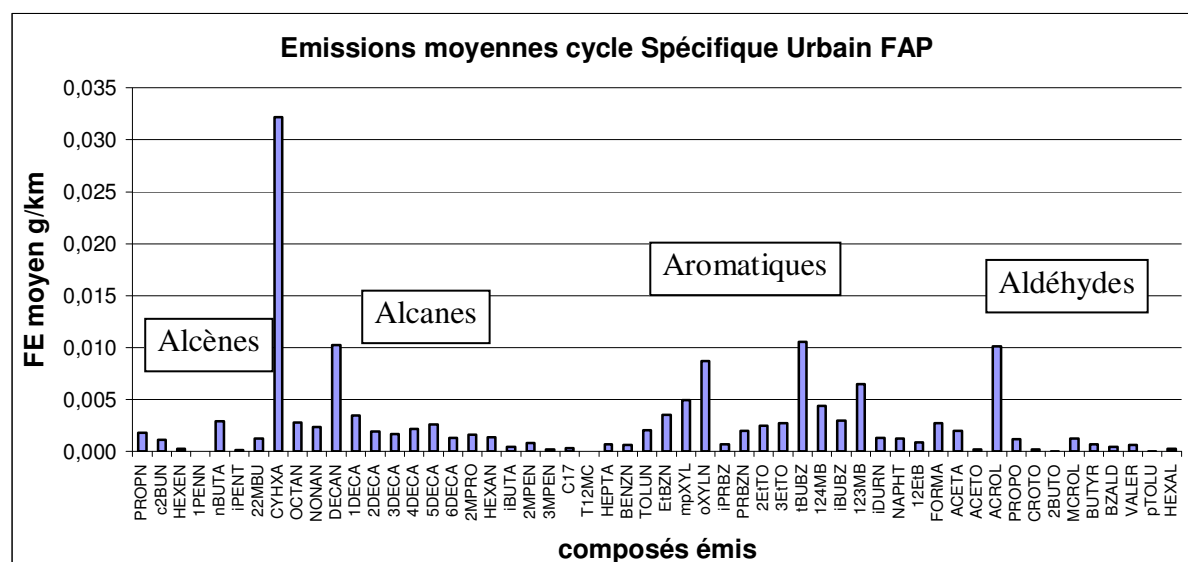


Figure 46 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle Spécifique Urbain, véhicules FAP Euro 4

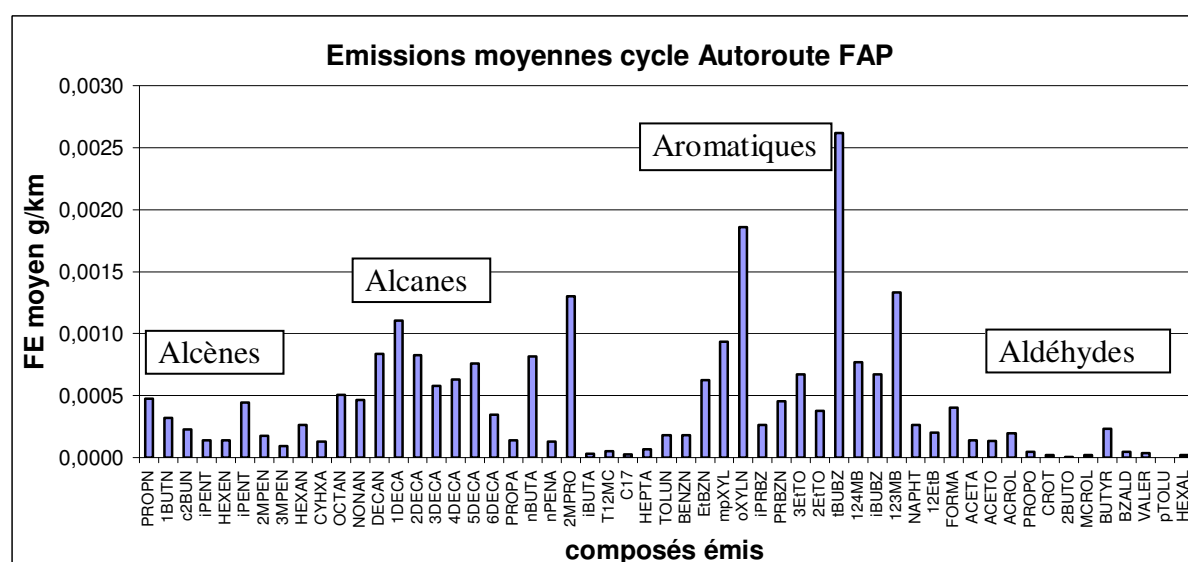


Figure 47 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle Spécifique Autoroute, véhicules FAP Euro 4

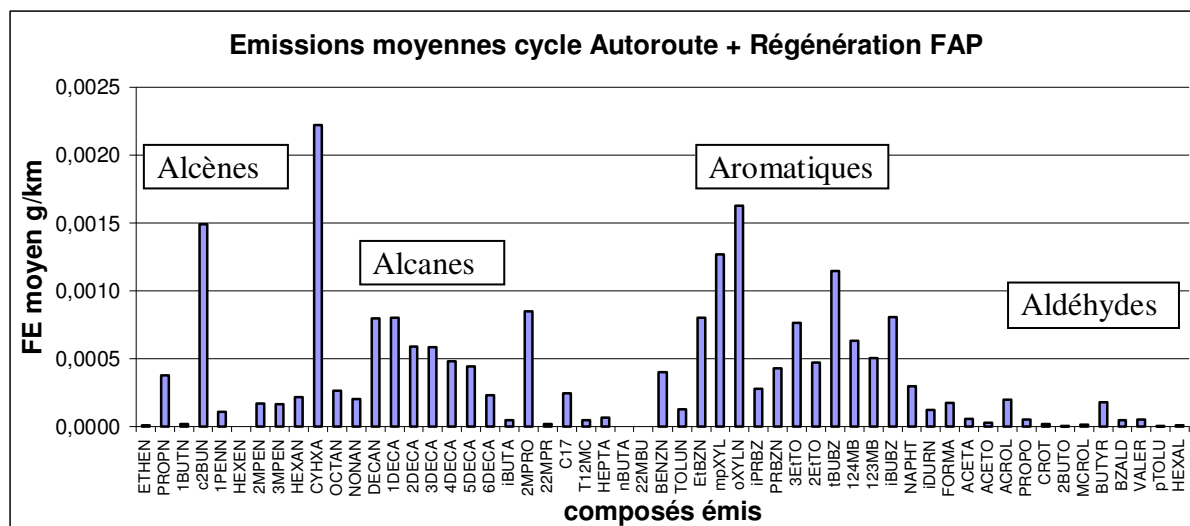


Figure 48 : Facteur d'émission moyen (en g/km) des COV spécifiques sur le cycle Spécifique Autoroute + Régénération, véhicules FAP Euro 4

Les espèces majoritairement émises par famille de composés selon les cycles de conduite dans le cadre des véhicules diesel de technologie Euro 4 FAP sont les suivantes:

IUFC 15 froid * <sup>#</sup>	IUFC 15 chaud * <sup>#</sup>	Spéc. Urbain * <sup>#</sup>	Spéc. Autoroute * <sup>#</sup>	Spéc. Autor. + Reg * <sup>#</sup>
Ethène (1,1) Propène (1,3) Cis-butène (1)	Propène (0,2) Cis-butène (0,4) Hexène (0,3)	Propène (1,8) Cis-butène (1,1)	Propène (0,5) Cis-butène (0,2) Butène (0,3)	Propène (0,4) Cis-butène (1,5)
C6, C10, C11, C12 (4,5 ; 9 ; 11,4 ; 4,7)	C10, C11, C12, C13 et C15 (6 ; 8,3 ; 7,9 ; 6,6 ; 4,2)	Cyclohexane (32) C10, C11 (10 ; 3,4)	C10 à C15 (0,8 ; 1,1 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,6 ; 0,7) Butane (0,8) 2- Méthylpropane (1,3)	Cyclohexane (2,2) C10 à C15 (0,8 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,6 ; 0,5 ; 0,5) 2- Méthylpropane (0,8)
BEX (2,6 ; 3,3 ; 5,5) Butylbenzene (8,2)	BEX (1,7 ; 3 ; 6,4) Butylbenzene (6,9) 123 Triméthylbenzene (4,5)	TEX (2 ; 3,5 ; 8,7) Butylbenzene (11) Triméthylbenzene (6,5)	EX (0,6 ; 1,9) Butylbenzene (2,6) Triméthylbenzene (1,3)	BEX (0,4 ; 0,8 ; 1,6) Butylbenzene (1,1) Triméthylbenzene (0,6)
Acroleïne (4,4)	Acroléine (3,6) Formaldéhyde (2,1) Acétone (1,3)	Acroléine (10,1) Formaldéhyde (2,7) Acétone (2)	Acroléine (0,2) Formaldéhyde (0,4) Butyraldéhyde (0,2)	Acroléine (0,2) Formaldéhyde (0,2) Butyraldéhyde (0,2)

\* entre parenthèse facteur d'émission en mg/km

# BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes)

Tableau 31 : Facteurs d'émission (en mg/km) des espèces chimiques de COV majoritairement émises par les véhicules Euro 4 FAP

Les émissions moyennes maximales des COV spécifiques varient de 11,5 mg/km pour les cycles IUFC 15 froid, IUFC 15 chaud ainsi que pour le cycle urbain (exception faites pour l'espèce cyclohexane dont le facteur d'émission atteint 32 mg/km) à 2,6 mg/km pour les cycles autoroutiers.

Aucune évolution caractéristique pour les émissions de cis butène et de propène n'est à noter au niveau des différents cycles de conduite, elles varient respectivement de 0,2 à 1,5 mg/km et de 0,2 à 1,8 mg/km.

Globalement, les facteurs d'émissions des alcanes de C10 à C15 et des EX sont respectivement 7 fois et 4 fois plus importants dans le cas des cycles IUFC 15 froid, chaud et

Urbain par comparaison aux cycles Autoroutiers.

Pour les aldéhydes majeurs émis, les émissions sont du même ordre de grandeur pour les cycles de démarrage IUFC et de conduite urbaine (Spéc. Urbain) excepté pour l'acroléine qui est retrouvée dans les émissions de COV en quantité 2,5 fois plus importante pour le cycle urbain. Notons que le formaldéhyde et l'acroléine se trouvent en quantité moins importante dans le cas des cycles autoroutiers (facteur 10 à 15 respectivement par rapport au cycle IUFC 15).

En conclusion, les produits émis sont majoritairement des alcanes (3,4 à 11,4 mg/km), notons la teneur de 32 mg/km pour le cyclohexane, et les aromatiques (1,7 à 11mg/km) pour les cycles urbains, et à des niveaux plus faibles en cycles autoroutiers (0,5 à 2,2 et 0,4 à 2,6 mg/km respectivement), à moindre concentration on retrouve le même schéma pour les aldéhydes- cétones : cycles urbains 1,3 à 10,1 mg/km , cycles autoroutiers 0,2 à 0,4 mg /km. Les niveaux des alcènes sont bien moins élevés : cycles urbains à 0,2 à 1,8 mg/km, cycles autoroutiers 0,2 à 1,5 mg/km.

Les COV spécifiques, principalement émis et ce à des niveaux de concentration comparables sont respectivement les alcanes de C8 à C17 et les aromatiques BTEX et Triméthylbenzène quelque soit la nature du cycle de conduite considéré. On notera également une forte émission de cyclohexane pour le cycle de démarrage IUFC 15 chaud. Concernant les alcènes et les composés carbonylés, on observe pour la première famille l'émission de propène et de cis butène et pour la seconde essentiellement de l'acroléine.

### **6.5.3 Evolution des facteurs d'émissions suivant les normes**

L'analyse suivante consiste à voir si l'évolution des normes de Euro 3 à Euro 4 pour les véhicules diesel équipés ou non de FAP amène une diminution des facteurs d'émission des polluants spécifiques. Globalement, quelque soit la nature du cycle de conduite étudié, les familles de composés alcanes et aromatiques sont émises en quantité quasi équivalente pour les véhicules de technologie Euro 4 et pour un cycle donné (*figures 4 à 8*).

Pour les véhicules diesel de norme Euro 4 équipés de filtres à particules les familles de composés les plus représentées sont les hydrocarbures saturés et les hydrocarbures aromatiques tout comme pour les véhicules diesel de norme Euro 3 sans filtre à particules, sauf qu'ils sont émis à des taux comparables (46 % suivant le cycle de conduite et le véhicule pour les alcanes et 40 % suivant le cycle de conduite et le véhicule pour les aromatiques). Pour les véhicules Euro 3 les proportions respectives étaient de 29,1 et 69 % (cf. rapport LTE 0408).

Cycle VP	Diesel				
	1504	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4 FAP
Alcanes (%)	24,3	35,7	20,1	29,1	46,0
Alcènes (%)	4,3	17,7	5,5	1,3	3,4
Aromatiques (%)	67,7	37,9	72,3	69,0	40,0
Aldéhydes cétones (%)	3,8	8,6	2,1	0,6	10,6

Tableau 32 : Evolution qualitative des émissions de COV par famille de composés selon la norme d'émission des véhicules en moyenne des cycles spécifiques

On note un impact des normes sur l'émission qualitative des COV. Une augmentation des émissions relatives d'alcanes et de composés carbonylés est observée ainsi qu'une diminution du taux des composés aromatiques lors du passage à la norme Euro 4.

Globalement, les COV totaux sont réduits de 80 % entre Euro 3 et Euro 4, en moyenne sur les 4 cycles où la comparaison est possible et en intégrant les résultats moins probants de la 407 HDI.

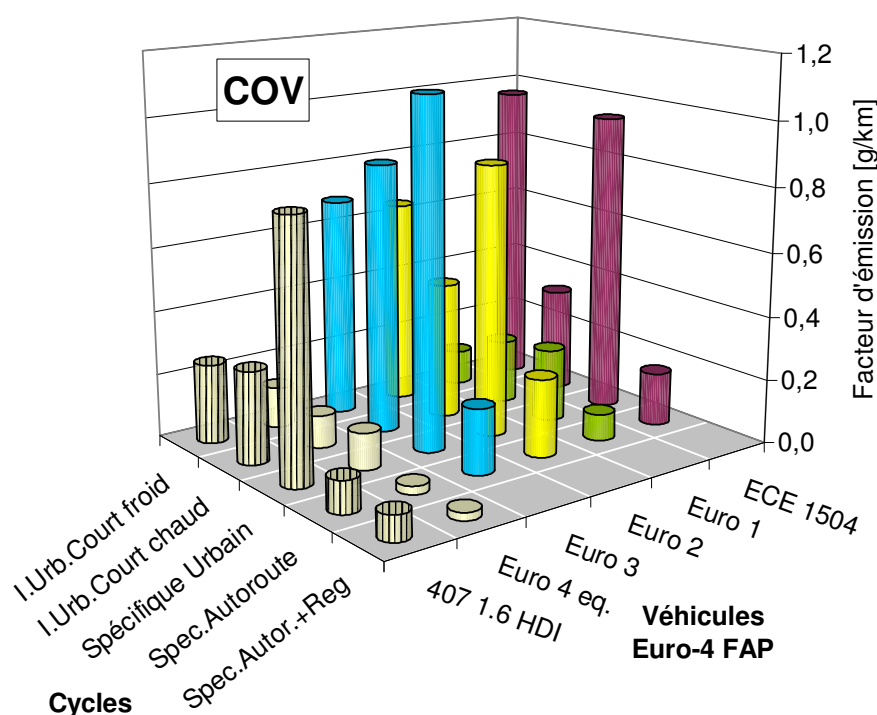


Figure 49 : Facteurs d'émission moyen (en g/km) des COV totaux, pour les différentes catégories de véhicules (catégorie Euro 4 sans la 407) et selon les cycles spécifiques

## 7 Conclusion

Les émissions de polluants réglementés et non réglementés ont été mesurées sur un échantillon de 5 voitures particulières diesel équipés de filtres à particules et respectant la norme Euro 4. La généralisation à venir de ce type d'équipement sur les véhicules diesel met en exergue les phases de régénération des filtres et le largage de substances non réglementées tels que les éléments métalliques, les HAP et COV (dont aldéhydes et cétones). Il est donc important d'évaluer l'impact de ces dispositifs sur les polluants réglementés et non réglementés mentionnés, en phase normale et en phase de régénération du filtre.

La comparaison a été faite avec les teneurs rejetées par les diesels ECE 1504 à Euro 3 précédemment testés lors de l'étude Ademe-PNR et non équipés de filtres à particules. Les mêmes cycles de conduite (standard et réels, démarrage à froid ou à chaud) et mêmes procédures d'analyse pour les HAP et COV ont été utilisés pour permettre les comparaisons.

Des procédures nouvelles ont été mises au point pour d'une part, évaluer la granulométrie des particules (méthode définie dans le projet européen « PARTICULATES ») et d'autre part isoler et analyser les éléments métalliques à partir des prélèvements effectués dans le tunnel de dilution du CVS. Les résidus solides collectées à partir des 11 véhicules diesel précédents ont fait l'objet d'un traitement particulier et innovant pour extraire les éléments métalliques des filtres Pallflex d'origine.

Les mesures en masse, bien que soumises à une grande incertitude du fait de la faiblesse des prélèvements, ont démontré la grande efficacité de rétention des particules avec les 3 systèmes proposés sur le marché pour les voitures particulières et testés dans l'étude, aussi bien sur les cycles standards que sur les cycles de conduite plus réalistes (Artemis). Avec une valeur moyenne à 2,2 mg/km sur le cycle d'homologation, les émissions spécifiques de particules des 5 véhicules FAP sont bien inférieures à la limite Euro 4 (25 mg/km) et inférieures également à la limite de 5 mg/km envisagée pour Euro 5. Sur les cycles représentatifs de la circulation réelle, les émissions de particules sont réduites de 70 à 90 % suivant le type de circulation (urbaine et autoroutière respectivement), les niveaux se situant entre 1 et 2 mg/km sauf sur les tronçons urbains (4 mg/km) alors que ceux des véhicules Euro 3 sans FAP avoisinent 15 mg/km.

De même, leurs émissions de NOx sont réduites, de 50 % sur le cycle NEDC – comme la réglementation l'impose par rapport à la précédente limite – de même que sur le FTP et globalement sur le cycle Artemis. Les gains de NOx par rapport aux véhicules Euro 3 ou Euro 2 sont plus limités en usage spécifiquement urbain (20 à 35 %). Les niveaux sur cycles réels, de 0,6 g/km sur autoroute à 0,8 g/km en urbain restent toutefois bien supérieurs à la limite Euro 4 fixée sur le NEDC (0,25 g/km), ce qui démontre à nouveau le peu de représentativité de ce cycle d'homologation. Le système DPNR de la Toyota, conçu pour réduire conjointement les particules et les NOx, montre son efficacité sur les cycles d'usage réel, en condition routière et autoroutière principalement, sans toutefois présenter un réel écart avec les meilleures sur ce polluant (- 4 % seulement avec 0,67 g/km en moyenne arithmétique des cycles Artemis et spécifiques urbain et autoroutier).

Par ailleurs, une réduction moyenne de CO<sub>2</sub> de 9 % a été relevée sur le cycle NEDC par rapport aux véhicules Euro 3, alors que les véhicules sont nettement plus puissants, la puissance moyenne des 5 véhicules Euro 4 étant de 111 kW contre 70 kW pour les Euro 3 testés. L'émission moyenne de CO<sub>2</sub> des Euro 4 est de 160 g/km sur le cycle NEDC, alors que

les Euro 2 et Euro 3 affichaient en moyenne 189 et 176 g/km respectivement. Un gain de 8 % est également observé en moyenne arithmétique sur l'ensemble des 8 cycles de conduite réalistes utilisés. Ainsi, les véhicules Euro 4 sont particulièrement économes sur route et autoroute, apportant des gains de CO<sub>2</sub> de 12 et 28 % respectivement par rapport aux Euro 3, malgré leur puissance d'ensemble supérieure. On remarque les excellents résultats des 2 véhicules d'environ 100 kW qui obtiennent 100 g de CO<sub>2</sub> par km sur les cycles représentatifs routier et autoroutier, l'écart étant spectaculaire par rapport aux Euro 3 qui émettaient près de 200 g de CO<sub>2</sub> par km sur le cycle autoroutier avec une puissance moteur de 75 kW ou moins. De manière générale et du fait de leurs fortes cylindrées, les 5 véhicules Euro 4 testés révèlent tout de même leur performance énergétique médiocre en condition urbaine de circulation. Mais la réduction globale de CO<sub>2</sub> (et des consommations) obtenue avec des véhicules plus puissants indique clairement que les constructeurs sont parvenus à abaisser concurremment les 4 polluants réglementés et la consommation de carburant.

L'impact du démarrage à froid sur les émissions de particules est quasiment gommé avec les FAP. Même si les émissions de particules augmentent de 70 % environ avec le départ moteur froid sur la 1<sup>ère</sup> partie du cycle FTP à titre d'exemple, cette augmentation ne doit pas faire oublier que le niveau moyen absolu atteint, inférieur à 2 mg/km à froid, est nettement plus faible que les niveaux des véhicules sans FAP, moteur chaud ou froid (19 et 24 mg/km respectivement pour les véhicules Euro 2 sur ce même cycle).

La surémission de CO<sub>2</sub> à froid reste un aspect négatif pour les Euro 4 : l'augmentation est de 14 % sur la partie urbaine du cycle FTP, en moyenne pour 4 véhicules Euro 4 testés sur 5 et reste conforme à celles des précédents modèles testés. Toutefois, le 5<sup>ème</sup> véhicule connaît une augmentation de 63 % sur le cycle froid, mais un tel écart nous fait soupçonner une régénération fortuite du FAP lors de cet essai.

Concernant la granulométrie des particules, on note que le type de cycle, urbain ou autoroutier, n'influence pas de manière significative la forme de la distribution ou les nombres absolus. En revanche, la régénération a un effet évident sur la concentration de particules qui peut atteindre alors pour les ultrafines (<100 nm) près de 10<sup>15</sup> particules par kilomètre au lieu de 10<sup>12</sup>, soit une multiplication par un facteur 10 à 1000 suivant les cas, et cela est vrai quelque soit le type de filtre, système DPNR (Toyota), filtre à revêtement catalytique (Renault) ou additif au carburant (PSA, VW).

A l'exception du fer, les éléments métalliques suivants, Cr, Cu, Ni, Zn, ont des émissions réduites de 60 % (Ni) à 96 % (Zn) sur les véhicules diesel avec FAP globalement par rapport aux diesels précédents sans FAP. Ces résultats tiennent compte d'une différence de méthodes d'extraction et d'analyse des métaux entre les précédents modèles (moins sensibles) et les modèles FAP, et d'une utilisation de carburants et d'huiles de lubrification à teneurs en éléments métalliques qui peuvent être différentes. Les émissions métalliques des diesel FAP sont pour le moins très faibles, proches du seuil de détection sur les prélèvements réalisés dans le tunnel de dilution du CVS et vont de 1 à 1,5 µg/km en moyenne arithmétique des véhicules FAP et des cycles spécifiques utilisés pour les 4 métaux mentionnés. Les éléments tels que le cérium, le baryum, le brome, le manganèse, le plomb et le titane n'ont pas été détectés de manière significative ou trop rarement pour permettre des comparaisons. L'augmentation des émissions de fer par rapport aux modèles sans FAP s'explique par l'utilisation d'oxydes de fer comme catalyseur d'oxydation des particules dans le système FAP. Le fer vient en remplacement du cérium pour les véhicules utilisant un additif catalyseur dans le carburant mais on note également des émissions de fer élevées sur quelques cycles pour les autres systèmes FAP.

Par ailleurs, les surémissions observées lors de la régénération sur l'un des véhicules FAP sont

très cohérentes d'un élément métallique à un autre (facteur multiplicateur de 8 à 12 sur le cycle spécifique autoroutier). Pour autant, on ne pourra parler de relargage des éléments métalliques accumulés que si les régénérations avaient lieu tous les 8 à 12 cycles de ce type, soit tous les 200 à 300 km d'autoroute.

Concernant les HAP, on observe que les niveaux des quatre composés à deux et trois anneaux, les plus volatils, sont très élevés et plus importants pour les véhicules Euro 4 que les Euro 3. Le naphtalène est largement prédominant. En revanche, on observe une diminution des émissions pour les trois, les quatre et les cinq et six anneaux (qui représentent 25, 5 et 1% de la masse totale pour les véhicules Euro 3). Aussi les niveaux d'émission des 6 éléments cancérigènes sont très faibles pour les quatre cycles de conduite spécifiques considérés, de l'ordre des limites de détection de la méthode analytique. Ces émissions les plus dangereuses des diesels ont diminué dans un rapport de 5 à 20 selon le cycle depuis les premiers véhicules ECE15-4 testés. Cette baisse est confirmée avec les derniers modèles Euro 4, dont les niveaux sont du même ordre que les Euro 3.

Le démarrage à froid a un léger impact sur l'émission globale des 12 HAP les moins volatils avec un rapport froid/chaud de 1,2 (rapport de 1,7 pour les technologies précédentes).

Sur le parcours de type autoroutier de 25 km, la régénération forcée du filtre à particules a apporté une surémission de l'ordre de 25 à 150 % selon l'HAP. Mais ces constats portent sur une seule régénération.

Globalement, les COV totaux sont réduits de 80 % entre Euro 3 et Euro 4, en moyenne sur les 4 cycles où la comparaison est possible. Les facteurs d'émission des COV totaux sont de 40 mg/km sur le cycle spécifique autoroutier en moyenne pour les 5 véhicules FAP (maximum à 100 mg/km) et de 140 à 250 mg/km sur les cycles urbains (max. à 800 mg/km).

On note une augmentation du pourcentage d'alcane et de composés carbonyles (aldéhydes) et à l'opposé, une diminution du taux des composés aromatiques lors du passage à la norme Euro 4.

En définitive, les données d'émissions réglementées et non réglementées issues de cette étude, bien que provenant de seulement 5 véhicules avec FAP et malgré la variabilité des niveaux, apportent des informations dorénavant déjà solides car les écarts sont importants vis-à-vis des diesels Euro 3, sur les polluants réglementés, comme sur les métaux (sauf le fer) et les COV. Les HAP restent à des niveaux faibles, comparables à ceux des Euro 3, les 6 éléments cancérigènes en particulier sont proches des limites de détection de la méthode analytique.

En revanche la comparaison entre types de FAP s'est avérée délicate devant la dispersion des niveaux pour une même technologie et du fait à la fois de la grande variabilité des puissances des véhicules et de la faiblesse des échantillons (3 véhicules avec carburant additivé, 1 véhicule avec filtre à revêtement catalytique et 1 véhicule avec DPNR). L'analyse fine des données a tout de même permis de noter que le filtre DPNR avait les meilleurs résultats en NOx sur la globalité des cycles réels, mais aussi de moins bons résultats relatifs vis-à-vis des émissions de particules et de CO2.

De nouvelles mesures sur ces modèles de dernière génération avec filtres apporteront des confirmations ou précisions, en particuliers sur les comportements lors des régénérations et pour estimer si possible la fréquence moyenne de ces régénérations. Il est par exemple prévu de mesurer les polluants réglementés et non réglementés (sauf les métaux) de 4 nouveaux véhicules diesel Euro 4, dont 2 avec FAP, dans le programme PROPCARB du Predit.

En outre, l'analyseur de NOx permettra de distinguer NO et NO2. Il a été constaté en effet que les concentrations du dioxyde d'azote étaient élevées – parfois même en croissance – à

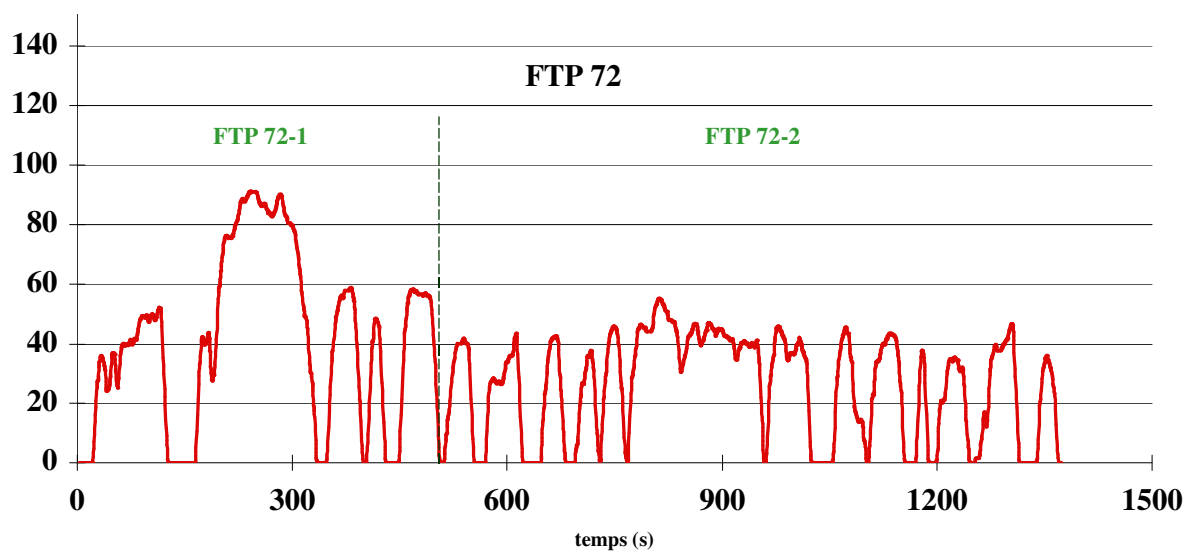
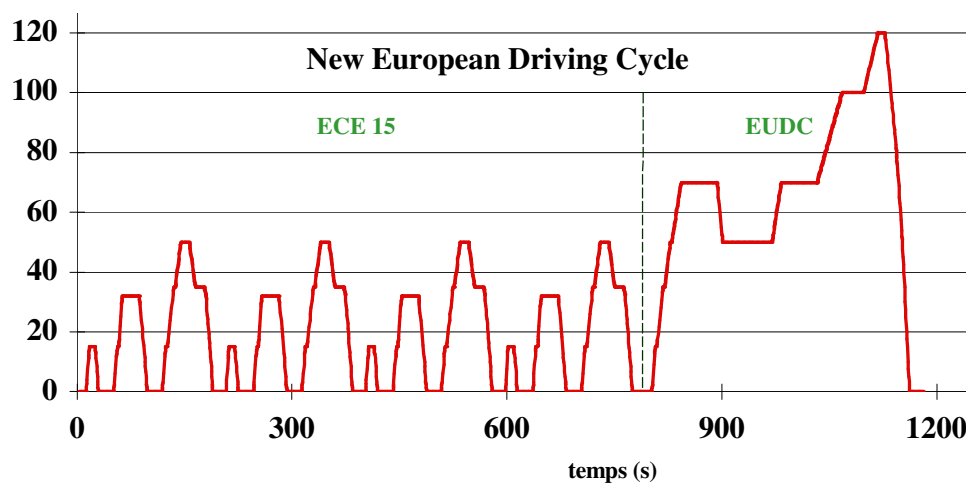


proximité de grands axes urbains. Les responsables sanitaires s'inquiètent donc de cette croissance du NO<sub>2</sub> provenant manifestement du trafic, d'autant que le parc automobile diesel tend à croître et que les nouveaux dispositifs de dépollution (FAP) seraient responsables de cette augmentation. Dans une des rares études faisant état des émissions de NO<sub>2</sub> provenant de véhicules diesel avec filtres – l'étude suisse de J. Czerwinski et al. "Diesel NO<sub>2</sub>-Emissions with Different DPF's and DOC's" – on relève que l'émission de NO<sub>2</sub> n'est pas affectée (quelque soit la température de fonctionnement) par les filtres à particules de type "additif au carburant" (FBC ; Fuel Borne Catalyst). Des statistiques nous indiquent que ce type de FAP équipe 85 % des 800 modèles de voitures diesel disponibles avec FAP à ce jour en Europe. Il faut sans doute alors chercher du côté des autres systèmes et en particulier des filtres montés en retrofit sur les véhicules lourds qui favorisent la formation du NO<sub>2</sub> pour oxyder les particules.

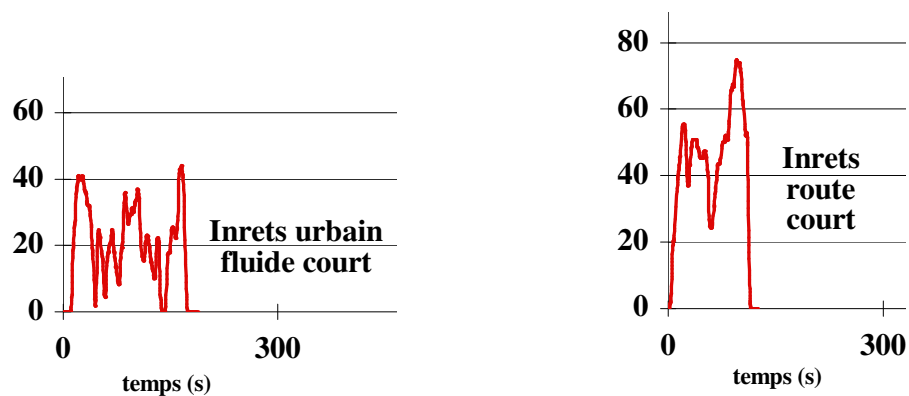
## **ANNEXES**

## Annexe 1: Cycles d'essai (graphes)

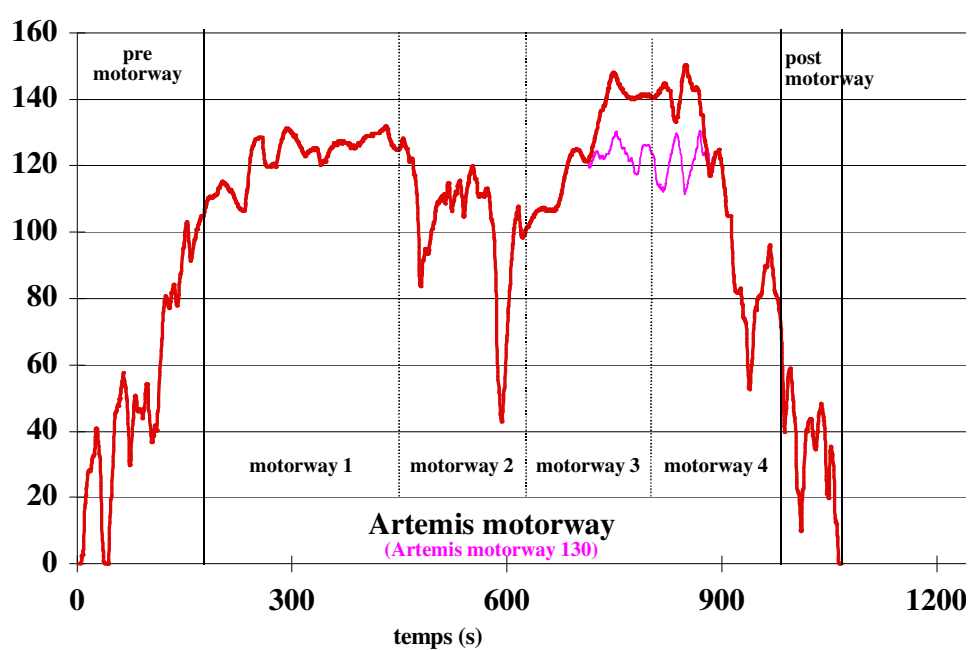
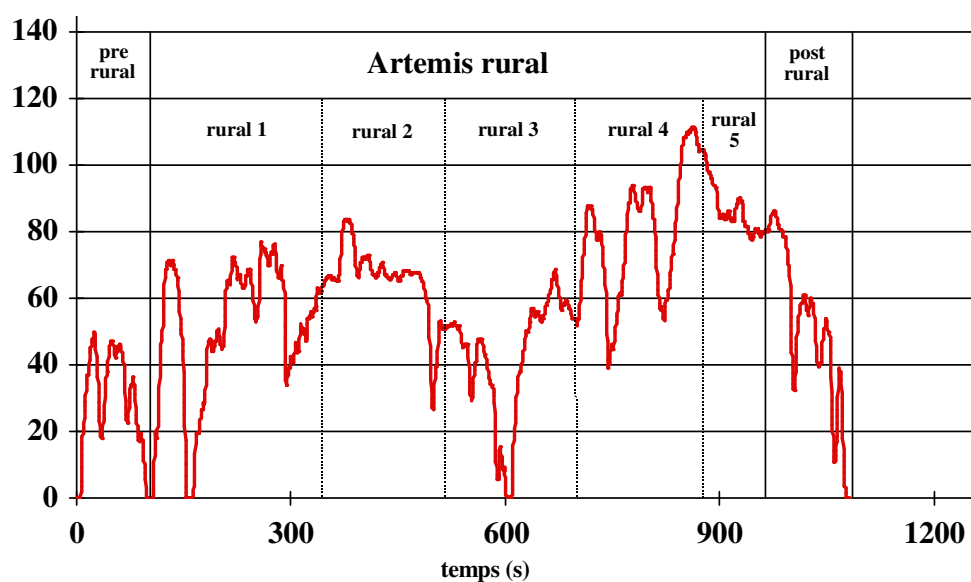
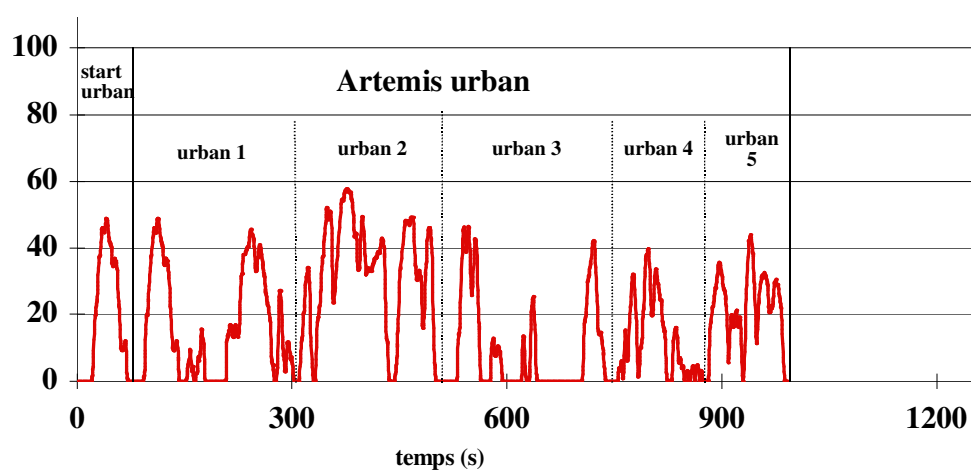
### Cycles réglementaires



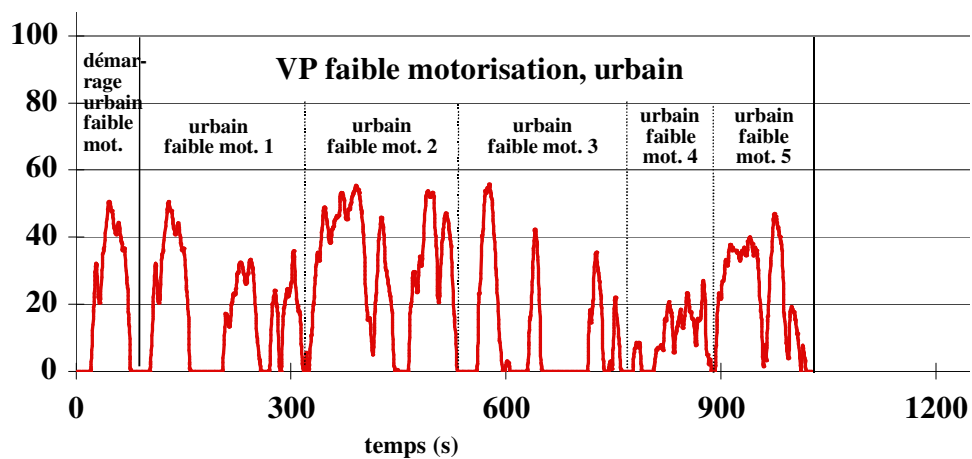
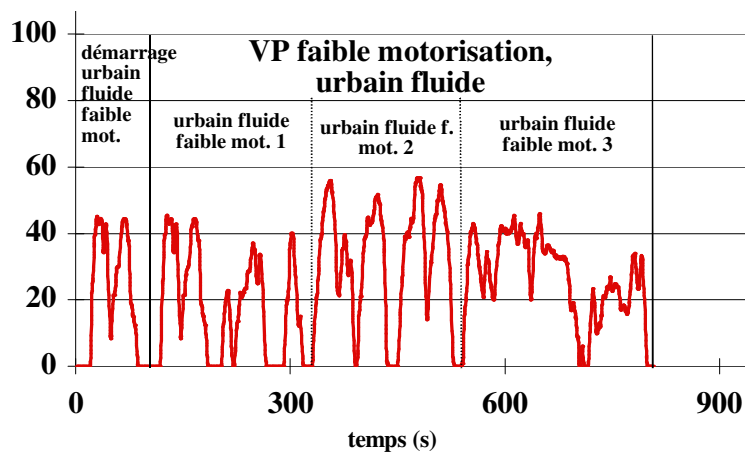
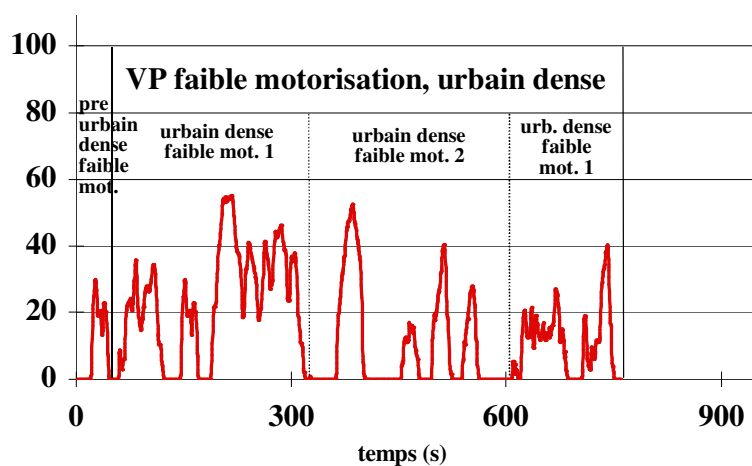
### Cycles Inrets courts

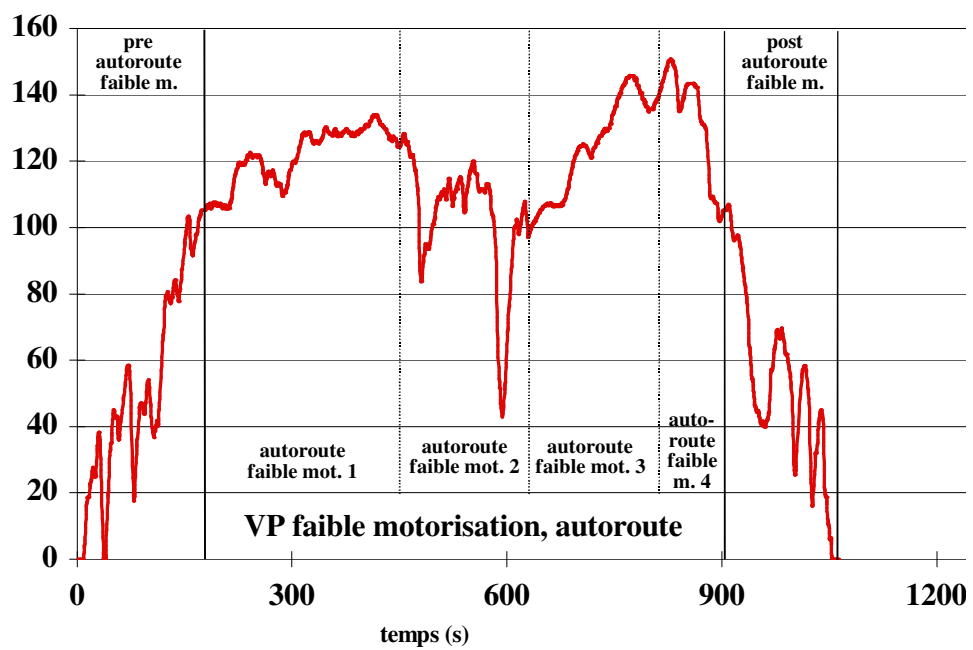
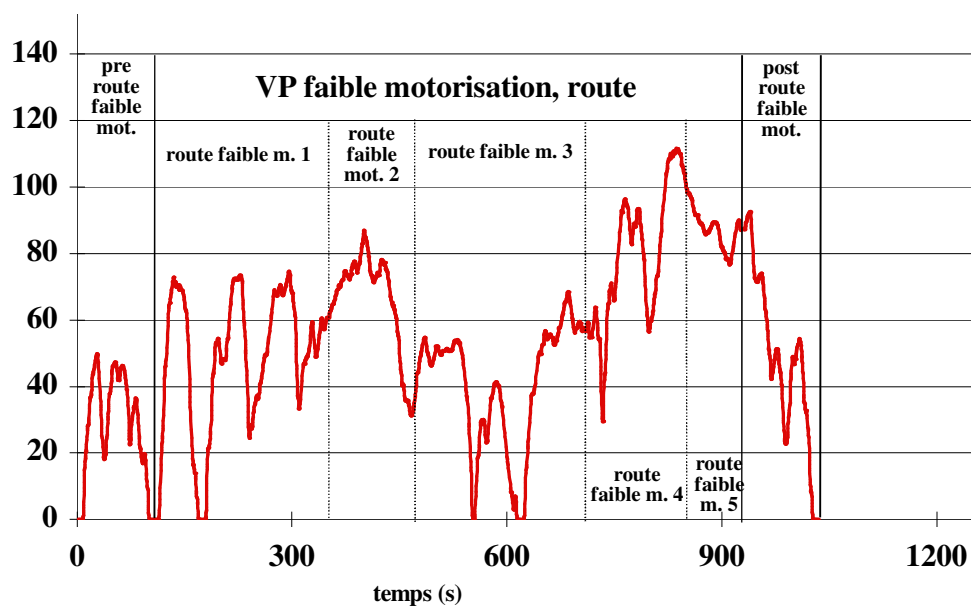


## Cycles Artemis

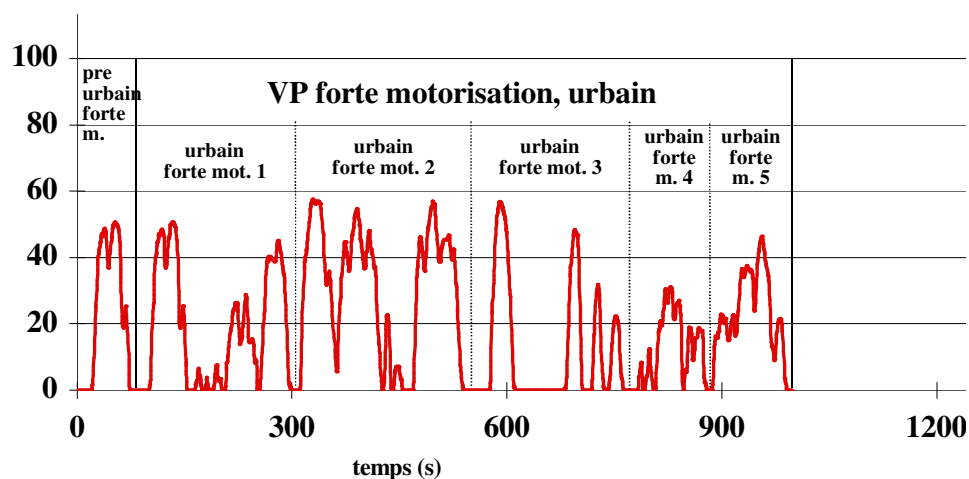
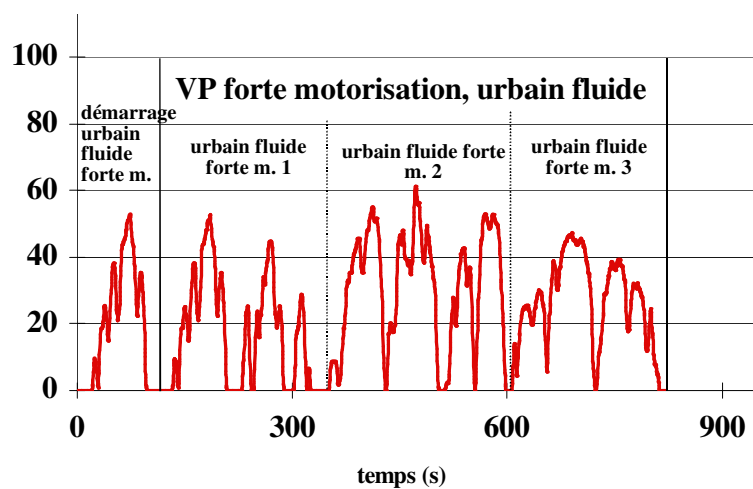
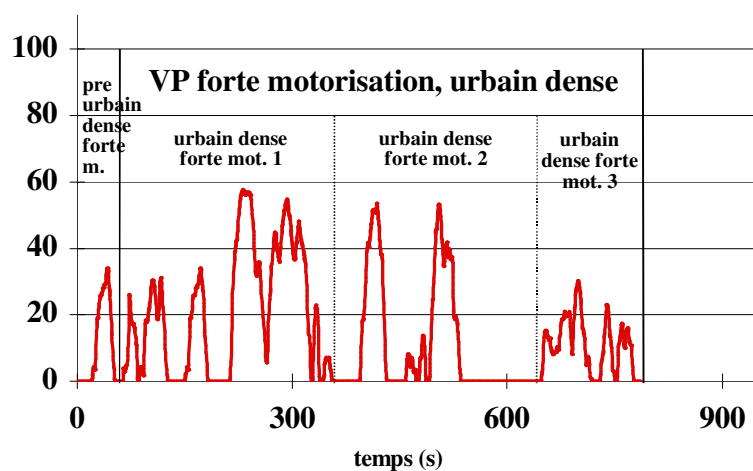


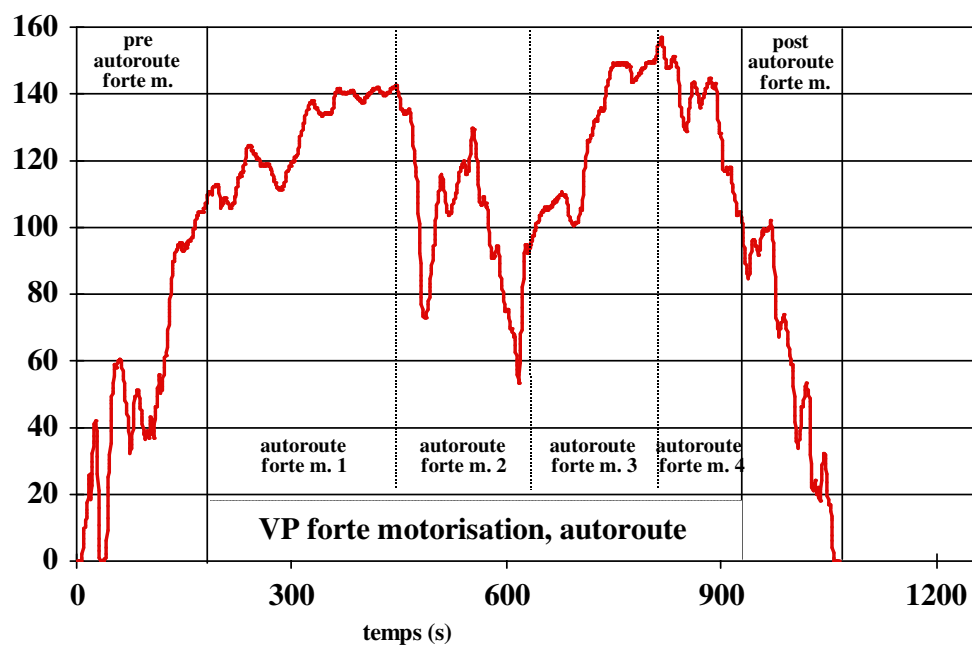
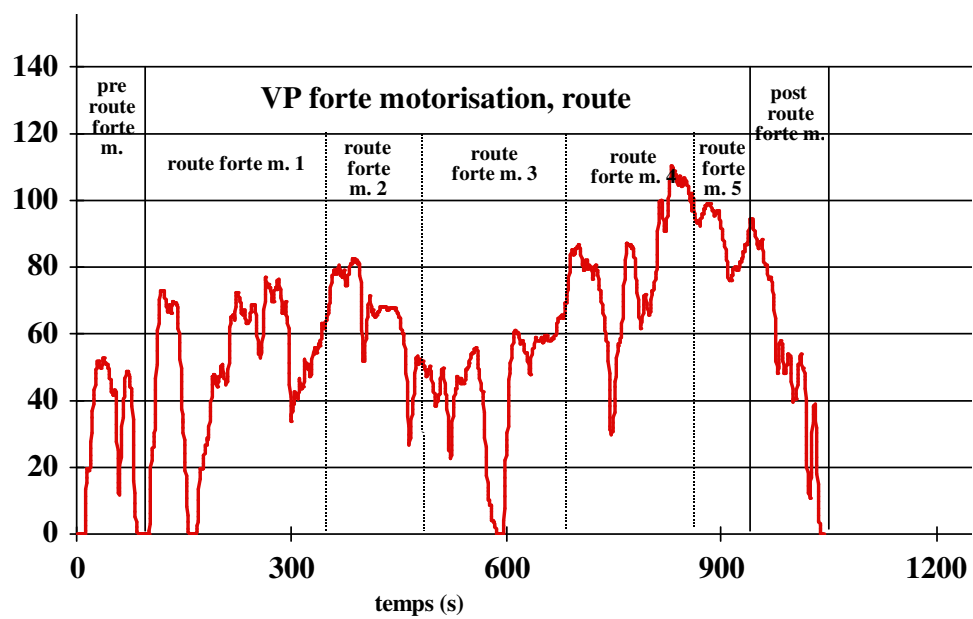
## Cycles spécifique faible motorisation





## Cycles spécifique forte motorisation







**Annexe 2a : Données d'émissions "Polluants réglementés"**

Polluants réglementés					Eq. Euro 4			Euro 4 DPNR	
Cycle corrigé	n°	Chaud/ Froid	Polluant	Unité	FAP			FAP	
					Moyenne	Nb de véh.	Coef. de variation	Moyenne	Nb de véh.
Artemis Aut	1	Chaud	CO	g/km	0,0067141	2	141%	0,081509	1
Artemis Aut	1	Chaud	CO2	g/km	123,0845	4	24%	213,55	1
Artemis Aut	1	Chaud	conso	g/km	39,23725	4	24%	68,107	1
Artemis Aut	1	Chaud	HC	g/km	0,0021078	4	28%	0,010193	1
Artemis Aut	1	Chaud	NOx	g/km	0,6042875	4	20%	0,54204	1
Artemis Aut	1	Chaud	part.	g/km	0,0010178	4	80%	0,008777	1
Artemis Rur	1	Chaud	CO	g/km	0,0190062	3	145%	0,09764	1
Artemis Rur	1	Chaud	CO2	g/km	117,865	4	19%	165,67	1
Artemis Rur	1	Chaud	conso	g/km	37,5775	4	19%	52,861	1
Artemis Rur	1	Chaud	HC	g/km	0,0045577	4	19%	0,016361	1
Artemis Rur	1	Chaud	NOx	g/km	0,423965	4	28%	0,35688	1
Artemis Rur	1	Chaud	part.	g/km	0,0058932	4	175%	0,0030442	1
Artemis Urb	1	Chaud	CO	g/km	0,23052	2	71%		
Artemis Urb	1	Chaud	CO2	g/km	235,8625	4	19%	254,99	1
Artemis Urb	1	Chaud	conso	g/km	75,2525	4	19%	81,296	1
Artemis Urb	1	Chaud	HC	g/km	0,0115452	4	45%	0,023636	1
Artemis Urb	1	Chaud	NOx	g/km	0,7782533	3	16%	0,75983	1
Artemis Urb	1	Chaud	part.	g/km	0,013515	4	149%	0,00391	1
FTP72-1	1	Chaud	CO	g/km	0,0076903	2	61%		
FTP72-1	1	Chaud	CO2	g/km	147,305	4	16%	156,67	1
FTP72-1	1	Chaud	conso	g/km	25,22325	4	17%	0	1
FTP72-1	1	Chaud	HC	g/km	0,0054379	4	64%	0,019748	1
FTP72-1	1	Chaud	NOx	g/km	0,4135325	4	19%	0,34447	1
FTP72-1	1	Chaud	part.	g/km	0,0012805	4	42%	0,000165	1
FTP72-1	1	Froid	CO	g/km	0,2645098	4	47%		
FTP72-1	1	Froid	CO2	g/km	180,8075	4	20%	191,42	1
FTP72-1	1	Froid	conso	g/km	57,785	4	20%	0	1
FTP72-1	1	Froid	HC	g/km	0,0325135	4	61%	0,036713	1
FTP72-1	1	Froid	NOx	g/km	0,4194025	4	27%	0,25696	1
FTP72-1	1	Froid	part.	g/km	0,010836	4	166%	0,001625	1
FTP72-2	1	Chaud	CO	g/km	0,0081554	1			
FTP72-2	1	Chaud	CO2	g/km	170,5675	4	17%	177,71	1
FTP72-2	1	Chaud	conso	g/km	51,266	1			
FTP72-2	1	Chaud	HC	g/km	0,0082476	4	62%	0,019094	1
FTP72-2	1	Chaud	NOx	g/km	0,3408375	4	38%	0,21447	1
FTP72-2	1	Chaud	part.	g/km	0,005883	4	159%	0,0037968	1
IRC	1	Froid	CO	g/km				0,076052	1
IRC	1	Froid	CO2	g/km	165,10667	3	20%	195	1
IRC	1	Froid	conso	g/km	49,09475	4	23%	62,204	1
IRC	1	Froid	HC	g/km	0,0078974	4	67%	0,021876	1

IRC	1	Froid	NOx	g/km	0,428515	4	24%	0,2548	1
IRC	1	Froid	part.	g/km	0,0011014	4	76%	0,0003006	1
IUFC	1	Chaud	CO	g/km	0,61762	1		0,016245	1
IUFC	1	Chaud	CO2	g/km	228,665	4	28%	281,29	1
IUFC	1	Chaud	conso	g/km	73,1485	4	28%	89,669	1
IUFC	1	Chaud	HC	g/km	0,034084	4	60%	0,01415	1
IUFC	1	Chaud	NOx	g/km	1,00457	3	20%	0,83816	1
IUFC	1	Chaud	part.	g/km	0,0639401	2	136%	0,001903	1
IUFC	1	Froid	CO	g/km	1,5247	1		0,057504	1
IUFC	1	Froid	CO2	g/km	220,4475	4	16%	275,52	1
IUFC	1	Froid	conso	g/km	70,69525	4	15%	87,868	1
IUFC	1	Froid	HC	g/km	0,054267	4	85%	0,034008	1
IUFC	1	Froid	NOx	g/km	0,7021833	3	11%	0,67196	1
IUFC	1	Froid	part.	g/km	0,0015138	4	33%	0,0011514	1
IUFC	3	Chaud	CO2	g/km	201,85	1			
IUFC	3	Chaud	conso	g/km	64,345	1			
IUFC	3	Chaud	HC	g/km	0,008976	1			
IUFC	3	Chaud	part.	g/km	0,000931	1			
IUFC	3	Froid	CO	g/km	0,31982	1			
IUFC	3	Froid	CO2	g/km	205,23	1			
IUFC	3	Froid	conso	g/km	65,587	1			
IUFC	3	Froid	HC	g/km	0,020988	1			
IUFC	3	Froid	NOx	g/km	0,97083	1			
IUFC	3	Froid	part.	g/km	0,0008956	1			
NEDC	1	Froid	CO	g/km	0,1017157	3	64%	0,17512	1
NEDC	1	Froid	CO2	g/km	156,97	4	20%	174,05	1
NEDC	1	Froid	conso	g/km	50,10225	4	20%	55,594	1
NEDC	1	Froid	HC	g/km	0,0254818	4	28%	0,042034	1
NEDC	1	Froid	NOx	g/km	0,25981	4	28%	0,18661	1
NEDC	1	Froid	part.	g/km	0,0021255	3	57%	0,0024188	1
Specif. Aut	1	Chaud	CO	g/km	0,019414	2	41%	0,0086719	1
Specif. Aut	1	Chaud	CO2	g/km	128,2375	4	23%	173,37	1
Specif. Aut	1	Chaud	conso	g/km	40,8775	4	23%	55,265	1
Specif. Aut	1	Chaud	HC	g/km	0,0031156	4	25%	0,010592	1
Specif. Aut	1	Chaud	NOx	g/km	0,7245167	3	15%	0,5935	1
Specif. Aut	1	Chaud	part.	g/km	0,073202	1		0,0021387	1
Specif. Aut	2	Chaud	CO	g/km	0,0133334	3	80%	0,0097111	1
Specif. Aut	2	Chaud	CO2	g/km	127,755	4	23%	203,02	1
Specif. Aut	2	Chaud	conso	g/km	43,760667	3	20%	64,712	1
Specif. Aut	2	Chaud	HC	g/km	0,0035202	4	19%	0,0068303	1
Specif. Aut	2	Chaud	NOx	g/km	0,5399088	4	70%	0,75301	1
Specif. Aut	2	Chaud	part.	g/km	0,0217878	3	163%	0,0069259	1
Specif. Aut	3	Chaud	CO2	g/km	99,188	1			
Specif. Aut	3	Chaud	conso	g/km	31,614	1			
Specif. Aut	3	Chaud	HC	g/km	0,0017521	1			
Specif. Aut	3	Chaud	part.	g/km	0,0008293	1			
Specif. Aut	4	Chaud	CO2	g/km	99,341	1			
Specif. Aut	4	Chaud	conso	g/km	31,662	1			

Specif. Aut	4	Chaud	HC	g/km	0,0017082	1			
Specif. Aut	4	Chaud	part.	g/km	0,0004468	1			
Specif. Rou	1	Chaud	CO	g/km	0,030518	1		0,0081413	1
Specif. Rou	1	Chaud	CO2	g/km	120,29025	4	20%	147,14	1
Specif. Rou	1	Chaud	conso	g/km	38,353	4	20%	46,915	1
Specif. Rou	1	Chaud	HC	g/km	0,0038906	4	66%	0,019371	1
Specif. Rou	1	Chaud	NOx	g/km	0,4603975	4	38%	0,33575	1
Specif. Rou	1	Chaud	part.	g/km	0,0008994	4	74%	0,0004293	1
Specif. UDE	1	Chaud	CO	g/km	0,034469	1			
Specif. UDE	1	Chaud	CO2	g/km	244,2525	4	18%	310,95	1
Specif. UDE	1	Chaud	conso	g/km	77,87125	4	18%	99,144	1
Specif. UDE	1	Chaud	HC	g/km	0,0104838	4	61%	0,014323	1
Specif. UDE	1	Chaud	NOx	g/km	0,9104325	4	37%	0,63186	1
Specif. UDE	1	Chaud	part.	g/km	0,0042858	3	18%	0,0048157	1
Specif. UFL	1	Chaud	CO	g/km	0,0620915	2	52%	0,084308	1
Specif. UFL	1	Chaud	CO2	g/km	186,665	4	18%	228,82	1
Specif. UFL	1	Chaud	conso	g/km	59,525	4	18%	72,991	1
Specif. UFL	1	Chaud	HC	g/km	0,0089054	4	47%	0,02824	1
Specif. UFL	1	Chaud	NOx	g/km	0,5334075	4	16%	0,51049	1
Specif. UFL	1	Chaud	part.	g/km	0,0031495	4	51%	0,0014883	1
Specif. Urb	1	Chaud	CO	g/km	0,12892	1			
Specif. Urb	1	Chaud	CO2	g/km	231,5	4	24%	288,44	1
Specif. Urb	1	Chaud	conso	g/km	73,857	4	24%	91,983	1
Specif. Urb	1	Chaud	HC	g/km	0,043397	4	25%	0,039605	1
Specif. Urb	1	Chaud	NOx	g/km	0,8588333	3	19%	0,84213	1
Specif. Urb	1	Chaud	part.	g/km	0,0266586	3	144%	0,0098019	1
Specif. Urb	3	Chaud	CO2	g/km	187,41	1			
Specif. Urb	3	Chaud	conso	g/km	59,754	1			
Specif. Urb	3	Chaud	HC	g/km	0,013578	1			
Specif. Urb	3	Chaud	NOx	g/km	0,71198	1			
Specif. Urb	3	Chaud	part.	g/km	0,0026332	1			

**Annexe 2b : Données d'émissions "métaux"**

					PSA	PSA	Toyota	Renault
					407	607	Avensis	Laguna
IUFC	Froid	1	Br	µg/km			0,132	
IUFC	Froid	1	Cr	µg/km			0,592	0,336
IUFC	Froid	1	Fe	µg/km		4,104	7,172	13,970
IUFC	Froid	1	Ni	µg/km		0,434	0,559	0,201
IUFC	Froid	1	Cu	µg/km		0,671	0,855	0,649
IUFC	Froid	1	Zn	µg/km		0,276	1,415	0,627
IUFC	Chaud	1	Br	µg/km			0,032	0,155
IUFC	Chaud	1	Cr	µg/km		0,936	0,484	0,643
IUFC	Chaud	1	Fe	µg/km		9,160	1,064	18,465
IUFC	Chaud	1	Ni	µg/km		0,285	0,484	0,222
IUFC	Chaud	1	Cu	µg/km	1,462	1,751		0,975
IUFC	Chaud	1	Zn	µg/km	0,605	0,814		0,754
Specif. Urb	Chaud	1	Br	µg/km			0,665	
Specif. Urb	Chaud	1	Cr	µg/km	2,128		3,655	1,040
Specif. Urb	Chaud	1	Fe	µg/km	19,307	37,227	35,055	11,988
Specif. Urb	Chaud	1	Ni	µg/km	2,280	0,989	4,486	0,624
Specif. Urb	Chaud	1	Cu	µg/km	7,297	3,463	1,495	0,416
Specif. Urb	Chaud	1	Zn	µg/km	6,233	1,979	3,821	0,901
Specif. Aut	Chaud	1	Br	µg/km				0,153
Specif. Aut	Chaud	1	Cr	µg/km	2,228	1,249	1,667	0,166
Specif. Aut	Chaud	1	Fe	µg/km	18,403	6,967	12,266	2,080
Specif. Aut	Chaud	1	Ni	µg/km	0,788	0,504	1,069	0,115
Specif. Aut	Chaud	1	Cu	µg/km	0,754	0,372	0,283	0,115
Specif. Aut	Chaud	1	Zn	µg/km	0,514	0,329	0,535	
Specif. Aut	Chaud	2	Br	µg/km				0,115
Specif. Aut	Chaud	2	Cr	µg/km	0,821	1,214	13,690	0,166
Specif. Aut	Chaud	2	Fe	µg/km	7,289	7,398	111,720	1,072
Specif. Aut	Chaud	2	Ni	µg/km	0,548	0,420	8,091	0,102
Specif. Aut	Chaud	2	Cu	µg/km	0,376	0,537	3,431	0,013
Specif. Aut	Chaud	2	Zn	µg/km	0,719	0,583	4,984	
Specif. Aut	Chaud	2	Mn	µg/km			1,554	